



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE SU SISTEMA ORSAT MODIFICADO PARA EL ANALISIS DE BIOGAS

Autor: Francisco Urieta Aguado

Tutor: Antonio Aznar Jiménez

Leganés, diciembre de 2010

Título: DISEÑO Y CONSTRUCCION DE SU SISTEMA ORSAT MODIFICADO PARA EL ANALISIS DE BIOGAS

Autor: Francisco Urieta Aguado

Director: Antonio Aznar Jiménez

EL TRIBUNAL

Presidente: Juan Carlos Cabanelas

Vocal: Olga Martín Cádiz

Secretario: Javier Rodríguez Rodríguez

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 8 de octubre de 2010 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

Agradecimientos

Dedicado con cariño a mis padres y a mi hermano, quienes en todo momento han estado ahí para apoyarme durante estos 6 complicados años. Sin ellos nada de esto hubiera sido posible. Espero recompensarles satisfactoriamente lo antes posible.

Por supuesto merecen también un agradecimiento especial el resto de mi familia, tanto abuelos como tíos y primos. Siempre mostrando interés y animándome a seguir hacia delante.

Y no puedo olvidarme de aquellos que me han acompañado en esta carrera, amigos y profesores, en especial el tutor de este proyecto.

Simplemente me queda decir muchas gracias a todos.

Resumen

Este trabajo busca comprobar la viabilidad del Aparato de Orsat para realizar análisis de gases, concretamente del biogás producido en un digestor anaerobio. Con un análisis volumétrico de gases en base seca (no tiene en cuenta el vapor de agua presente en los gases de combustión) se conocerá la composición de la muestra. Está basado en la absorción del gas mediante el proceso de quimisorción, con soluciones o reactivos de *hidróxido de potasio* (KOH , absorbe el CO_2), de *ácido pirogálico* ($C_6H_6O_3$, absorbe el O_2) y de *cloruro cuproso* ($CuCl$, absorbe el CO). Es necesario conocer la presión y temperatura a la que se encuentra la muestra que se pretende analizar con el Aparato de Orsat, ya que al ser un gas estas variables influyen notablemente.

Además, se decidió añadir al proyecto una aportación personal, mediante la implementación de un método alternativo para la medición del poder calorífico inferior (PCI) de dicho biogás. Para ello se construyó un aparato para la cuantificación del biogás (gasómetro) así como para el almacenamiento del mismo. Alternativamente se comprobó el rendimiento de la combustión en condiciones reales de quemado, y en función de la distancia de la llama de un mechero Busen a un matraz que contenía agua para calentar.

Palabras clave: ORSAT, biogás, análisis volumétrico, base seca, quimisorción, reactivos, presión, temperatura, poder calorífico inferior, biogás, gasómetro, almacenamiento, cuantificación, rendimiento de combustión.

Abstract

This project looks after proving the viability of ORSAT's Apparatus, in order to make some gases analysis, specifically the biogas produced in an anaerobic digester. Using a volumetric analysis of dry basis gases (it ignores the water vapor of combustion gases) it would be possible to determine the sample composition. It is based on gas absorption, and it has three chemical solutions, such as *potassium hydroxide* (KOH), which absorbs carbon dioxide (CO_2), *pyrogallol acid* ($C_6H_6O_3$), which absorbs oxygen (O_2), and *cuprous chloride* ($CuCl$), which absorbs carbon monoxide (CO). It is necessary to know the pressure and temperature of the sample that it is going to be analyzed with ORSAT's Apparatus, due to the fact that these variables affect notably on the results.

Furthermore, it was decided to add to the project a personal input, through the implementation of an alternative method to measure the lower heating value (LHV). To achieve this task, a gas storage device was built in order to quantify and store the biogas. Alternately the combustion performance was checked in real combustion conditions, and depending on the flame distance between a Bunsen burner and a flask that contained water to be heated.

Keywords: ORSAT, biogas, gas absorption, chemical solutions, volumetric analysis, dry basis, lower heating value (LHV), biogas, combustion performance, biogas, gas storage device, flame distance.

Índice general

Capítulo 1.....	12
Introducción.....	12
Objetivos.....	23
Fases del desarrollo.....	23
Materiales empleados.....	24
Estructura de la memoria.....	27
Capítulo 2.....	28
Gasómetro.....	28
Materiales y métodos.....	28
Calibración del dispositivo.....	32
Problemas y soluciones.....	36
Capítulo 3.....	37
Aparato de Orsat.....	37
Fundamento teórico.....	37
Materiales y métodos.....	43
Calibración.....	51
Medidas experimentales.....	56
Problemas y soluciones.....	60
Capítulo 4.....	62
Calorímetro.....	62
Fundamento teórico.....	62
Tipos de llama en mechero Bunsen.....	72
Rendimiento de combustión.....	73
Calibración del calorímetro en función de la altura del mechero Bunsen.....	75
Problemas y soluciones.....	77
Capítulo 5.....	78
Conclusiones.....	78

Índice de figuras

<i>Figura 1. Esquema general de funcionamiento de un digestor [Azn]</i>	14
<i>Figura 2. Proceso metabólico en un digestor anaerobio [Azn]</i>	15
<i>Figura 3. Tipos de procesos metabólicos anaeróbicos.[Azn]</i>	18
<i>Figura 4. Digestor anaerobio agitado.[Azn]</i>	19
<i>Figura 5. Digestor anaerobio no agitado.[Azn]</i>	20
<i>Figura 6. Proceso de obtención de biogás.[Azn]</i>	21
<i>Figura 7. Proceso típico que se sigue en una Estación Depuradora de Residuos Urbanos.[Azn]</i>	22
<i>Figura 8. Aparato Orsat utilizado</i>	24
<i>Figura 9. Botella de gases de composición conocida.</i>	26
<i>Figura 10. Tubos para almacenamiento de biogás.</i>	30
<i>Figura 11. Operaciones con el gasómetro.</i>	30
<i>Figura 12. Gasómetro con principio de desplazamiento de agua.[MBM+07]</i>	31
<i>Figura 13. Gasómetro real construido para el proyecto.</i>	31
<i>Figura 14. Ajuste por mínimos cuadrados del volumen de agua desalojada y gas almacenado en función del desnivel.</i>	35
<i>Figura 15. Ajuste por mínimos cuadrados del error por lectura directa en función del desnivel.</i>	35
<i>Figura 16. Dibujo del Aparato de Orsat del catálogo Afora.</i>	38
<i>Figura 17. Llave de paso tres vías.</i>	43
<i>Figura 18. Conexión para toma de muestras.</i>	44
<i>Figura 19. Botella niveladora.</i>	44
<i>Figura 20. Pipeta de absorción de dióxido de carbono.</i>	45
<i>Figura 21. Pipeta de absorción de oxígeno.</i>	46
<i>Figura 22. Pipeta de absorción de monóxido de carbono.</i>	46
<i>Figura 23. Bureta de medición con camisa de agua.</i>	47
<i>Figura 24- Esquema de un Aparato de Orsat.</i>	49
<i>Figura 25. Calorímetro a volumen constante.</i>	64
<i>Figura 26. Calorímetro a presión constante.</i>	65
<i>Figura 27. Calorímetro de llama para gases.</i>	66
<i>Figura 28. Aparato de Regnault.</i>	67
<i>Figura 29. Calorímetro de vapor de Joly.</i>	69
<i>Figura 30. Calorímetro de vapor diferencial de Joly.</i>	70
<i>Figura 31. Alternativa al calorímetro de Junkers con gasómetro de campana flotante.[MGC+06]</i>	71
<i>Figura 32. Tipos de llama en Mechero Bunsen.</i>	72
<i>Figura 33. Gráfico de la tendencia del rendimiento de combustión en función de la distancia del Mechero Bunsen.</i>	76

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Parámetros a tener en cuenta en la operación del gasómetro.</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 2. Volumen de gas almacenado y errores en función del desnivel.</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 3. Parámetros a tener en cuenta en la calibración del Aparato de Orsat.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 4. Etiqueta de composición de la botella de gases.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 5. Volúmenes obtenidos en la bureta de medición.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 6. Resultados de la primera calibración.</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 7. Volúmenes obtenidos en la bureta de medición en una segunda calibración. .</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 8. Resultados de una segunda calibración.</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 9. Volúmenes obtenidos en la bureta de medición tras quemar gas butano.</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 10. Resultados experimentales del análisis de la combustión de butano.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 11. Medidas iniciales con el calorímetro sin calibrar.</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 12. Calibración final del calorímetro en función de la distancia del Mechero Bunsen.</i>	<i>75</i>

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1 Introducción

La gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU) es uno de los grandes retos de cualquier población, especialmente en regiones con grandes carencias en materia medioambiental se convierte en una prioridad. Además, junto a la falta de infraestructuras se suele encontrar también falta de personal cualificado y por supuesto una imposibilidad de afrontar los costes del mantenimiento de instalaciones que se puedan construir. Es por esto que se están investigando diversos sistemas de digestión anaerobia de residuos, sobre todo en climas templados y cálidos como América Central y Sudamérica, con el fin de su eliminación y aprovechamiento energético (obtención de biogás) y compostaje. Estos sistemas deben ajustarse a unos costes muy reducidos tanto de fabricación como de mantenimiento.

Los sistemas de digestores anaerobios investigados suelen estar basados en los conocidos como modelos hindú, chino o tubular [Mar] Los sistemas más simples para destrucción de residuos ganaderos [SFE+01] vegetales [VGG+06] y urbanos [CCA03] así como de asentamientos unifamiliares [Mar] han demostrado su eficiencia tanto en eliminación de vertidos incontrolados de residuos con alta carga orgánica, como en su aprovechamiento para obtención de biogás y abono, productos fácilmente valorizables y que ayudan a la sostenibilidad económica de los sistemas implantados.

En la actualidad el sistema de gestión de residuos en Nicaragua y más especialmente en Managua es extremadamente deficiente, lo que ha llevado a un deterioro medioambiental enorme y en especial de las aguas del Lago Managua, al que se vierten la mayor parte de los residuos líquidos generados por la ciudad de Managua y una gran parte de los lixiviados de los vertederos de residuos sólidos existentes. Esta situación hace imprescindible el estudio de soluciones sostenibles para el tratamiento de los residuos generados. Tienen que ser soluciones simples, económicamente viables y que permitan formar técnicos nacionales que hagan sostenible los sistemas.

Los puntos que se tratarán en esta breve introducción serán los siguientes:

- En primer lugar, se debería empezar por la base de todo, explicando lo que es un **digestor** (*Figura 1*), al menos de manera simple y sencilla para poder entender en conjunto lo que significa el proyecto, si bien ya se dio una ligera idea en el resumen.

Pues bien, se trata de una balsa donde permanece en contacto el agua a tratar con los microorganismos (fango) encargados de destruir la materia orgánica biodegradable soluble (DBO) presente en la misma [Azn]

La alimentación del reactor se efectúa mediante el aporte del agua a tratar –que contiene el alimento de los microorganismos en forma de DBO- y el de biomasa proveniente de la recirculación. En los *digestores aerobios* es necesario un aporte forzado de oxígeno para garantizar un ambiente rico en el mismo que facilite el proceso de oxidación de la DBO a CO₂, agua, nitratos y otros compuestos simples en alto estado de oxidación. En este caso, como se explicará más adelante, el digestor es anaerobio, por tanto no se entrará en detalles del digestor aerobio.

A la salida del digestor se tiene el agua tratada – casi exenta de DBO junto con el fango activo, por lo cual es imprescindible separarlos, proceso que se realiza generalmente mediante decantación. El fango separado en el decantador secundario, es recirculado como alimentación del digestor, sangrándose una parte del mismo que se denomina fango en exceso y que constituye parte del material a tratar en la línea de fangos, si existe la misma. En general los sistemas de digestores son reactores perfectamente agitados de manera que la biomasa debe mantenerse en suspensión para facilitar el contacto agua/microorganismos. Este proceso de suspensión se realiza de manera mecánica (agitadores), neumática (aireadores) o mixta.

DIGESTORES:

- Con microorganismos en suspensión



Figura 1. Esquema general de funcionamiento de un digestor [Azn]

- Para poder obtener el biogás, es necesario producirlo con un digestor anaerobio, que estará basado en el modelo hindú o de campana flotante, para la eliminación de residuos (fundamentalmente vegetales) de los mercados nicaragüenses. Una vez producido el gas se analizará con el aparato ORSAT modificado.

En un proceso metabólico anaerobio (**Figura 2**) (**Figura 3**) se transforma el material orgánico (proteínas, grasas, carbohidratos, etc.) por mediación de microorganismos, en dióxido de carbono, amonio, metano, humus y energía entre otros. Esto enlaza con el concepto de producción de biogás (**Figura 6**), acerca del cual se explicarán los tipos de gas producido, y el por qué es importante caracterizarlos.

- ¿Qué tipos de gas se producen habitualmente? Por lo general, en este tipo de digestores se obtienen los siguientes compuestos y sus porcentajes: gas metano ($CH_4 \rightarrow 50 - 70\%$), dióxido de carbono ($CO_2 \rightarrow 25 - 40\%$) y ácido sulfhídrico ($H_2S \rightarrow 10^{-3} - 0,3\%$).
- ¿Por qué es importante caracterizarlos? Como ya se ha detallado anteriormente, estos sistemas permiten eliminar los residuos, a la vez que se aprovechan obteniendo biogás y abonos. Por tanto, si se conoce la composición exacta de todos los elementos del biogás, así como una propiedad tan importante como es el poder calorífico inferior (PCI), se podrá *caracterizarlo* y *valorizarlo*, lo que significa que se sabrá con gran precisión dónde y de qué manera se va a utilizar

ese gas para que proporcione el mayor rendimiento posible a la hora de obtener su energía.

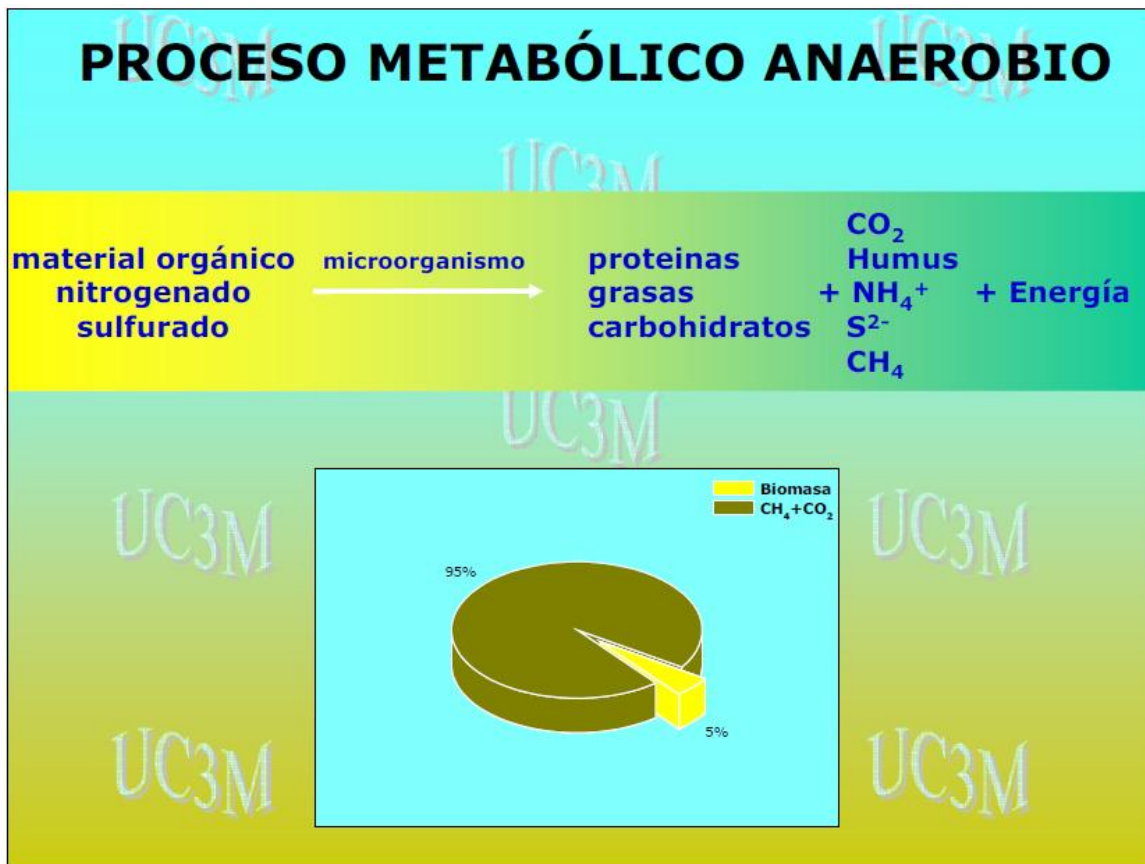


Figura 2. Proceso metabólico en un digestor anaerobio [Azn]

- Hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones generales [SMP03] acerca del análisis de gases en un aparato Orsat modificado, en particular de la descomposición anaeróbica de los lodos y residuos líquidos, sobre todo aquellos con valores de DBO (demanda bioquímica de oxígeno) que exceden 1500 mg/L, ya que es el método de tratamiento más económico cuando los materiales orgánicos presentes se pueden someter a fermentación de metano. Los procesos anaeróbicos son populares porque los costes de operación son bajos y la energía se produce (**Figura 2**) en lugar de consumirse por el proceso.

El gas producido en una digestión anaeróbica de lodos contiene en general de un 33 a un 38% de dióxido de carbono CO₂, de un 55 a un 65% de metano CH₄, pequeñas cantidades de hidrógeno H₂, algo de nitrógeno N₂ y pequeñas trazas de sulfuro de hidrógeno H₂S; y además tiene un poder calorífico de 22000 kJ/m³. El valor calorífico del gas producido está normalmente por encima de las exigencias de calor para mantener la temperatura oportuna en una unidad municipal de digestión de lodos. Puede que también lo esté para las aguas residuales industriales, dependiendo de la naturaleza de los residuos y de las necesidades de calor para el tratamiento. El exceso de gas tiene un valor de producción de energía para calentar o para trabajo útil.

La composición del gas producido durante el tratamiento anaeróbico varía de alguna forma con las condiciones ambientales en el reactor. Cambia rápidamente durante el periodo en el que el tratamiento anaeróbico se inicia, así como cuando los reactores se arrancan por primera vez. Y cuando el tratamiento normal se inhibe. Para reactores anaeróbicos operando de una manera rutinaria y siendo alimentados regularmente con sustrato, la composición del gas producido es bastante uniforme; sin embargo, la relación entre el dióxido de carbono y el metano varía radicalmente con el carácter del sustrato a descomponerse.

Debido a la amplia variedad de sustancias orgánicas (normalmente de composición desconocida) que están sometidas a fermentación del metano, se ha convertido en práctica común analizar los gases producidos para determinar su valor combustible y, en algunos casos, para tener un mejor control sobre el comportamiento de las unidades de tratamiento. La idea propone que la aparición de los problemas en el tratamiento anaeróbico se acompaña de un incremento en el contenido de dióxido de carbono producido y que esta prueba puede ser usada en lugar de la determinación de ácidos volátiles para detectar tales condiciones. La experiencia demostrará si las medidas de dióxido de carbono pueden sustituir a la determinación de ácidos volátiles en esta capacidad. Debido a la influencia del sustrato en la relación de dióxido de carbono y metano en el gas producido, es razonable asumir que las interpretaciones basadas únicamente en el contenido de dióxido de carbono pueden conducir a conclusiones imperfectas.

Se ha mostrado interés en los últimos años en el uso de la concentración de hidrógeno como un indicador adicional del rendimiento del tratamiento anaeróbico. El hidrógeno juega un papel importante en el tratamiento. Para que el proceso anaeróbico opere adecuadamente, se debe mantener la concentración de hidrógeno bastante por debajo utilizando metanógenos, de tal manera que la concentración en el gas producido esté normalmente por debajo del 0,01%. Durante un malfuncionamiento o desequilibrio en el digestor la concentración de hidrógeno puede exceder este valor en uno o dos órdenes de magnitud, un incremento que podría indicar la necesidad de un mayor control y observación. Desafortunadamente, los métodos estándar para el análisis de gases mostrados a continuación no serán capaces de medir el hidrógeno a valores tan bajos, por lo que se requiere otra aproximación instrumental, como el uso de un detector de gas de reducción.

- El análisis de gases se puede llevar a cabo tanto por el procedimiento de **análisis volumétrico** (caso del aparato de Orsat) como por cromatografía de gases, excepto para medir el sulfuro de hidrógeno, que por regla general se produce en cantidades demasiado pequeñas para ser medidas por los 2 primeros procedimientos. En general, los análisis volumétricos son bastantes precisos y adecuados para la determinación de oxígeno, metano, hidrógeno y dióxido de carbono. El nitrógeno se determina en tales análisis por un procedimiento indirecto como ya se explicará más adelante. Estos análisis llevan bastante tiempo. Sin embargo los equipos necesarios son relativamente simples, no

suelen necesitar calibración antes de su uso y además son particularmente adecuados cuando los análisis se realizan de forma poco frecuente.

El análisis de **cromatografía de gases** tiene la inconfundible ventaja de la velocidad; un análisis se puede completar en solo unos pocos minutos. Sin embargo el instrumento debe haber sido previamente calibrado para cada gas de interés, el horno debe haber alcanzado una temperatura constante y el detector debe estar dando una respuesta estable. Debido a estos requisitos, este método es más adecuado para trabajos rutinarios donde los análisis se realizan varias veces por semana, haciendo posible mantener el aparato siempre en condiciones operativas. Este método es bastante preciso para la mayoría de propósitos prácticos, aunque no es lo bastante bueno como el análisis volumétrico. Aunque es posible separar hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno por cromatografía, esto no es práctica rutinaria, usando un único instrumento con una única columna y un único detector. Además, las cantidades de hidrógeno o sulfuro de hidrógeno que se producen en un digestor de gas son demasiado bajas en concentración para ser medidas con alguna exactitud. La cromatografía es adecuada sobre todo para análisis rutinarios para determinar las proporciones relativa de metano, dióxido de carbono y aire (nitrógeno más oxígeno) que se producen en una muestra de gas de un reactor anaeróbico. Normalmente, estos son los componentes gaseosos principales de interés.

- La biocenosis de los sistemas anaerobios [Azn] está constituida por una secuencia de organismos que se alimentan de los metabolitos excretados por otros, disminuyendo con ello su concentración en el medio. A este tipo de sistemas tróficos en los que se asocian dos o más organismos de diferente especie y se favorecen mutuamente se les denomina **simbiosis** (*Figura 3*). Los procesos de hidrólisis y acidogénesis son procesos fermentativos mediante los cuales moléculas de alto peso molecular (proteínas, polisacáridos, lípidos, etc.) son transformadas en otras más sencillas mediante exoenzimas bacterianas. Los procesos de acetogénesis y metanogénesis son procesos puramente anaerobios de oxidorreducción de azúcares y otros compuestos en los que el aceptor último de electrones es una molécula, en general inorgánica, distinta del oxígeno. La realizan exclusivamente algunos grupos de bacterias.

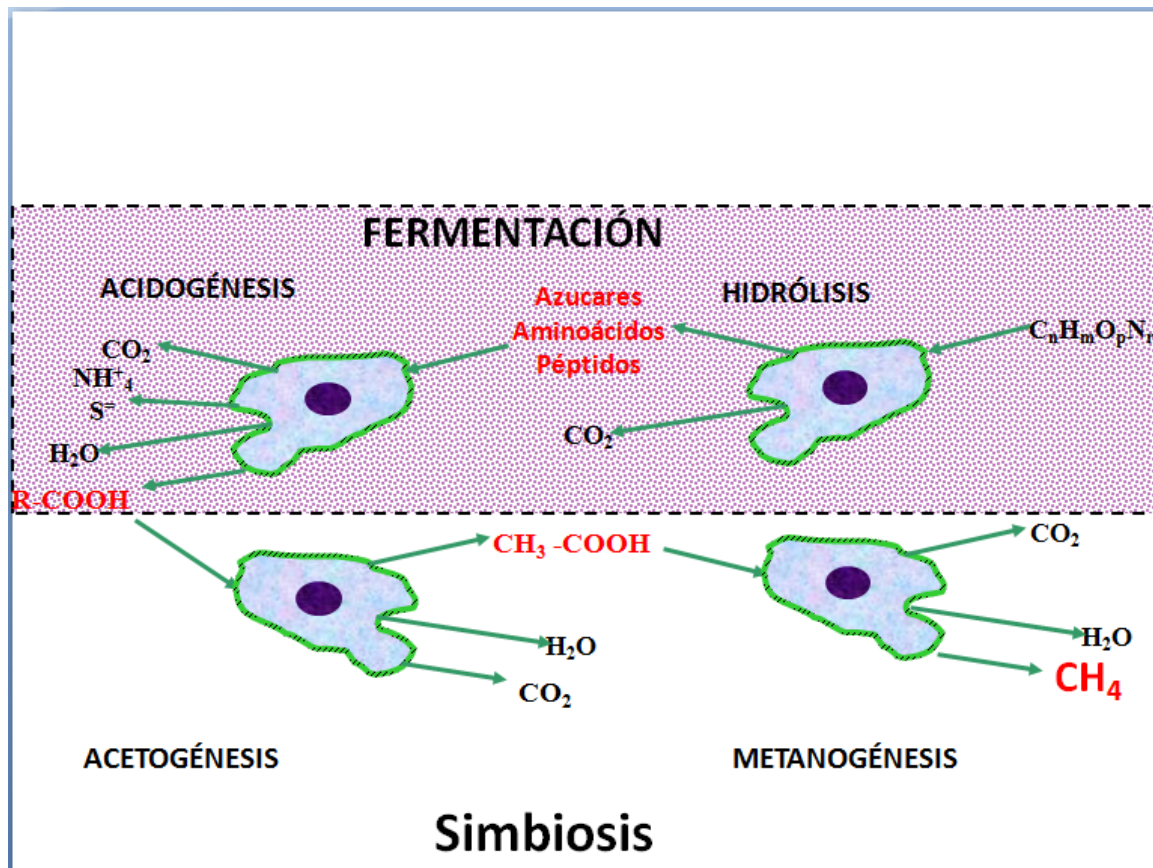
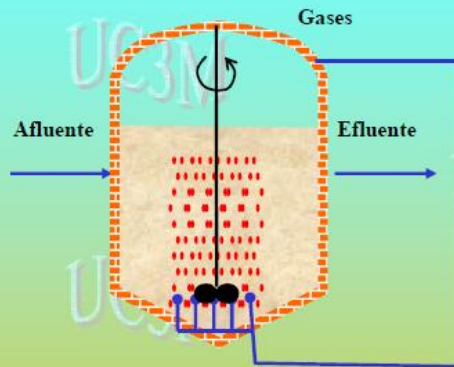


Figura 3. Tipos de procesos metabólicos anaeróbicos.[Azn]

- Hay 2 tipos de digestores anaerobios (Figura 4) (Figura 5), los cuales se caracterizan por los siguientes motivos [Azn] :
 - Son sistemas cerrados, aislados del oxígeno atmosférico.
 - Los tiempos de retención hidráulicos (tiempo de permanencia del agua en el interior del reactor, TRH) son mucho mayores que en los sistemas aerobios, al ser procesos cinéticamente más lentos.
 - Los tiempos de retención de sólidos (edad del fango, TRS) son también mucho mayores que en el caso de los procesos aerobios, dado que son procesos en los que la generación de nueva biomasa es muy pequeña.
 - Las cargas másicas (relación entre la masa de MO que entra en el reactor por unidad de tiempo y la masa de microorganismos existentes en el mismo, F/M) de los sistemas anaerobios suelen ser altas, pues al trabajar a TRH permite valores de eliminación de DBO por día más elevados.
 - La temperatura de los sistemas anaerobios son, en general, mayores que en los aerobios.
 - Al ser los TRS más elevados, el grado de mineralización es mayor, lo cual junto a que la tasa de producción de biomasa es menor hace que la producción de fangos sea baja
 - Una parte significativa de la DBO es transformada en metano (biogás).
 - Pueden funcionar como reactores de mezcla perfecta (digestores anaerobios de alta carga) o como digestores decantadores (digestores de baja carga)

DIGESTORES ANAEROBIOS DE ALTA CARGA:



• Sistemas cerrados

• $t_{RH} \text{ (anaerobio)} > t_{RH} \text{ (aerobio)}$

• $t_{RS} \text{ (anaerobio)} > t_{RS} \text{ (aerobio)}$

• $C_m \text{ (anaerobio)} > C_m \text{ (aerobio)}$

• $T^a \text{ (anaerobio)} \geq T^a \text{ (aerobio)}$

• Producción de fangos ↓

• Producción de biogas

$$\Delta[SSV]_{\text{tiempo}} \approx \text{cte} \Rightarrow V_{\text{reactor}} \uparrow \uparrow \quad \text{ó} \quad t_{RH} < t_{RS}$$

Figura 4. Digestor anaerobio agitado.[Azn]

REACTOR DISCONTINUO DE BAJA CARGA

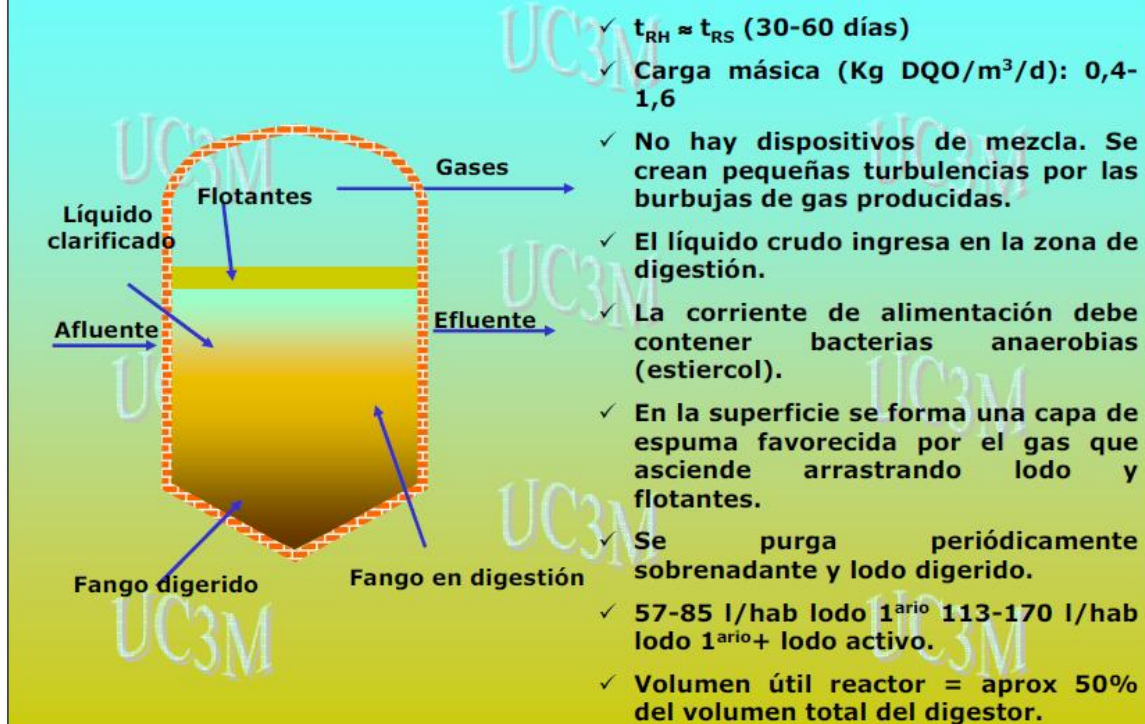


Figura 5. Digestor anaerobio no agitado.[Azn]

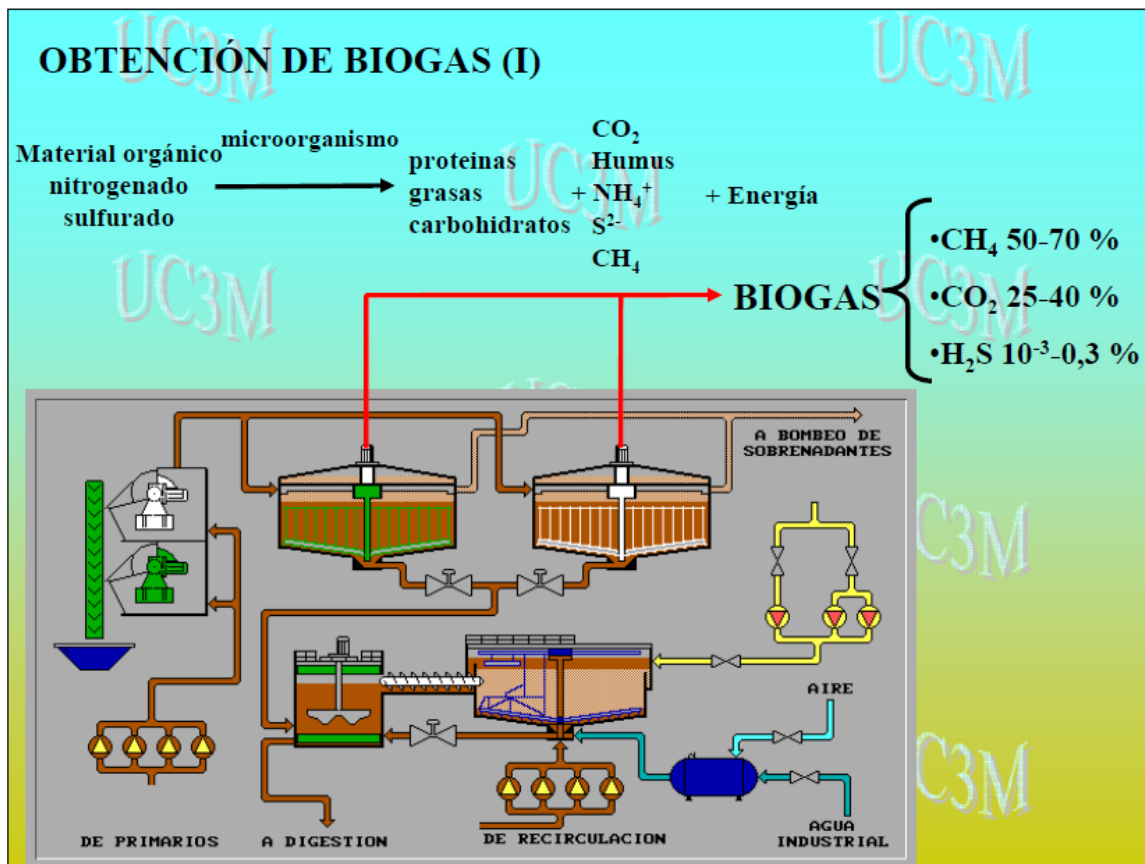


Figura 6. Proceso de obtención de biogás.[Azn]

- En general, en las Estaciones Depuradoras de Residuos Urbanos (Figura 7), los lodos del primario se concentran por espesamiento en decantadores, mientras que el fango en exceso del proceso biológico se concentra por flotación. Ambas etapas suelen producir una cierta septicización (proceso anaerobio natural que se da en instalaciones o zonas donde el agua con alto contenido en materia orgánica biodegradable no tiene suficiente aporte de oxígeno, produciendo malos olores y posible presencia de organismos patógenos.) por lo que ambos tipos de instalaciones son cerradas y con desodorización de gases. Los lodos y fangos concentrados se mezclan y digieren anaeróbicamente para posteriormente deshidratarse y proceder a su ubicación final. La digestión anaeróbica de los fangos mixtos produce biogás (mayoritariamente metano) que se emplea para producir turbulencias en el interior del digestor y con ello una mejor homogeneización de su contenido, aunque el destino final del mismo es su valorización energética generalmente en los requerimientos de calor, movimiento y energía eléctrica de la propia planta.

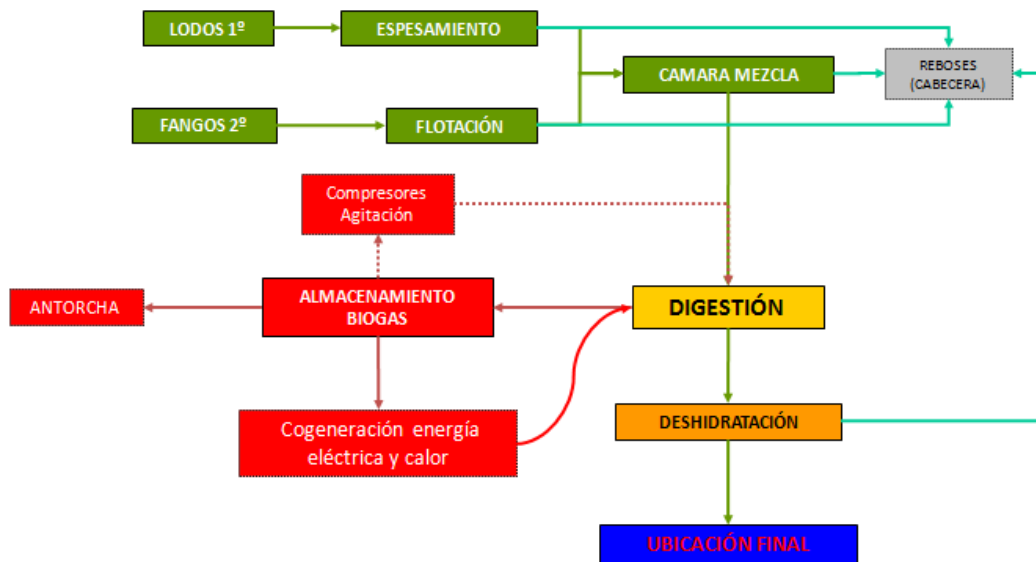


Figura 7. Proceso típico que se sigue en una Estación Depuradora de Residuos Urbanos.[Azn]

1.2 Objetivos

El objetivo fundamental del proyecto es el de comprobar la viabilidad del Aparato de Orsat como sistema de medida de la composición química del biogás producido en un digestor anaerobio, junto con un nuevo método alternativo para la determinación del poder calorífico inferior (PCI) del gas. Un requisito indispensable es que el conjunto del proyecto se realice a bajo coste, debido a la problemática ya expuesta en la introducción. En base a ese objetivo principal, se proponen los siguientes objetivos parciales:

- Calibrado del Aparato de Orsat para poder realizar las medidas en buenas condiciones.
- Comparación de composiciones químicas entre gases producidos con llama naranja (bajo poder calorífico y producción de hollín) y llama azul (alto poder calorífico).
- Comprobar la viabilidad del almacenamiento y cuantificación de biogás con el gasómetro construido.
- Verificar el rendimiento de combustión del biogás en función de la altura de un mechero Bunsen con respecto a un matraz que contiene agua a calentar.

1.3 Fases del desarrollo

El proyecto consta de varias fases bien diferenciadas, con un tiempo aproximado indicado entre paréntesis. Aproximadamente el orden que se ha seguido es el siguiente:

- a) Identificar la necesidad por la que se realizará el proyecto (1 mes).
- b) Consulta de la bibliografía, tanto libros y revistas especializadas, como la propia web, en la que se puede encontrar todo tipo de bibliografía (2 meses).
- c) Adquisición del aparato ORSAT mediante petición a una empresa especializada (2 meses).
- d) Compras de material para la construcción del gasómetro, una vez tomadas las decisiones oportunas tanto de diseño como de costes (1 mes).
- e) Acondicionamiento del laboratorio para alcanzar los objetivos del proyecto con la seguridad necesaria (2 semanas).
- f) Montaje o construcción del gasómetro (4 meses).
- g) Calibración del aparato Orsat con botella de gases de composición conocida (2 semanas).
- h) Toma de medidas con el aparato completo (ORSAT modificado) (3 meses).
- i) Escritura de la memoria (1 mes).

1.4 Medios empleados

La lista de medios (materiales, herramientas, laboratorios, hardware, software, etc.) que se emplearon es la siguiente:

a) Aparato ORSAT (1).



Figura 8. Aparato Orsat utilizado

b) Hidróxido potásico, 90% en escamas calidad QP. Panreac (1).

c) Ácido pirogálico, 99% calidad Síntesis. Panreac (1).

d) Cloruro cuproso. 95% calidad Síntesis. Panreac. (1).

e) Cloruro amónico, calidad PRS. Panreac. (1).

f) Solución de amoníaco 25% químicamente puro. Panreac. (1).

g) Ácido clorhídrico 37% calidad PRS. Panreac. (1).

h) Disolución de naranja de metilo 0,1 % (1).

i) Agua destilada (1).

j) Vaso de precipitados graduado (1000 ml) (2).

- k) Matraz aforado en vidrio borosilicato (250 ml) con tapón de polietileno, tolerancia $\pm 0,3$ ml clase B (1).
- l) Matraz aforado en vidrio borosilicato (500 ml) con tapón de polietileno, tolerancia $\pm 0,5$ 0,25 ml clase BA (1).
- m) Probeta graduada en vidrio borosilicato (100 ml), pie hexagonal, tolerancia ± 1 ml clase BA (1).
- n) Probeta graduada en vidrio borosilicato (1000 ml), pie hexagonal, tolerancia ± 10 ml clase BA (1).
- o) Balanza analítica (1).
- p) Bombona de butano (1).
- q) Válvula de presión (1).
- r) Conexiones, manguitos, tubo de PVC.
- s) Grifos, racor y otro material de fontanería.
- t) Mechero de Bunsen (1).
- u) Trípode (1).
- v) Termómetro de 0-100 °C (1).
- w) Botella de gases de composición [15,08% CO₂, 7,77% O₂, 4,89% CO, 72,26% N₂] Praxair (1).



Figura 9. Botella de gases de composición conocida.

1.5 Estructura de la memoria

Capítulo 2

Este apartado tratará de los aspectos a seguir en la construcción y manipulación del sistema de almacenamiento y cuantificación de biogás (o gasómetro). Es una aportación propia al proyecto con el objeto de complementar al sistema de análisis de gases. Servirá para suministrar el biogás a dicho sistema y evaluar el caudal producido. Se desarrolla también un proceso de calibración, con el fin de obtener una ecuación de ajuste que haga más rápidas las operaciones con dicho sistema.

Capítulo 3

Es el sistema de análisis de gases propiamente dicho (Aparato de Orsat), se encarga de determinar la composición del biogás (porcentajes de sus componentes). Hay diversos aspectos a tratar en este apartado, dentro de los cuales se engloba de nuevo la calibración del Aparato. También se puede llegar a estimar la vida media que tienen las soluciones absorbentes que hacen el trabajo del Aparato. Se intenta además estudiar el efecto en la composición de los gases de combustión de metano, en función del tipo de llama (bajo o alto poder calorífico).

Capítulo 4

Y por último se hablará del calorímetro, que es el dispositivo que se encarga de quemar el biogás, y un gas conocido como el butano que se utiliza como gas de referencia, para llegar a determinar el poder calorífico inferior (PCI), del biogás, suponiendo que los rendimientos de la combustión son aproximadamente iguales en ambos casos, y calentando una cantidad determinada de agua, se llegará a conseguir uno de los objetivos principales. Para ello de nuevo hay que calibrar el dispositivo, y en este caso se harán distintas medidas en función de la distancia de un mechero Bunsen a un matraz aforado que contiene agua a calentar. Se comparará los resultados obtenidos con la bibliografía y se verá si coinciden los rendimientos de combustión, y si se produce a la misma distancia.

Capítulo 2

Gasómetro

2.1 Materiales y métodos

Gasómetro de campana flotante

Los elementos que aparecen (*Figura 31*) son los siguientes:

- ✓ **Gasómetro.** El cual estará formado por:
 - *Bidón de cristal transparente.*
 - *Campana invertida de vidrio transparente.*
 - *Sensor de nivel de agua.* Siempre mantendrá el nivel de agua constante mediante un grifo conectado al sensor, el cual se abrirá si el nivel disminuye.
 - *Grifo.*
 - *Tubos conectores.*
- ✓ **Mechero de Bunsen.**
- ✓ **Matraz aforado.**
- ✓ **Termómetro.**
- ✓ **Cilindro aislante recubierto de aluminio.** Se colocará cubriendo a la llama dejando una ventilación en el inferior para que la llama pueda obtener el oxígeno necesario. La función de este cilindro es mantener el calor que recibe el agua contenida en el matraz aforado a la vez que se mantiene la estabilidad de la llama ante cualquier corriente imprevista en el proceso que pueda variar la temperatura.

Gasómetro con principio de desplazamiento de agua [MBM+07]

En el anterior punto se habló del gasómetro de campana flotante, pero por sencillez y costo, se implementó el que se explica a continuación (*Figura 12*). Actuará de dispositivo de almacenamiento y medición de volumen de biogás a su vez (*Figura 13*).

Consta de los siguientes elementos constructivos:

- ✓ **Dos tubos de PVC de 0,16 de diámetro.** De los utilizados en la construcción de desagües. Se dispondrán verticalmente (*Figura 10*), uno de 0,5 m de altura y cerrado por ambos extremos, y el otro de 1 m de altura y abierto por la parte superior.
- ✓ **Dos mangueras de silicona transparente (diámetro interior de 14 mm).** Para visualizar el desnivel de agua provocado por la presión del biogás.
- ✓ **Dos cintas métricas.** Para la observación y medición de dicho desnivel.
- ✓ **Llavín de entrada/salida de biogás en “T”.** Conectado al tubo de menor altura por un extremo, y por el otro a la bombona de gas conocido y al mechero bunsen mediante tubos de silicona transparente.
- ✓ **Llavín de nivelación.** Permite o impide la circulación de agua entre los tubos, así como también será utilizado para la operación de calibración e igualación de presiones.
- ✓ **Llavín de drenaje.** Permite la extracción de agua del tubo de mayor altura, necesaria en la operación de calibración y ajuste de nivelación durante la etapa de puesta a punto de medición del volumen de biogás.
- ✓ **Agua acidulada al 5% en ácido clorhídrico.** Así se evitará que el CO₂ sea adsorbido por el agua, falseando la medición de volumen. Se debe acidular el agua cuando se utilice el biogás en las mediciones. Al disponer de gas de capacidad calorífica conocida (butano), el cual no contiene dióxido de carbono, simplemente con el agua corriente servirá.

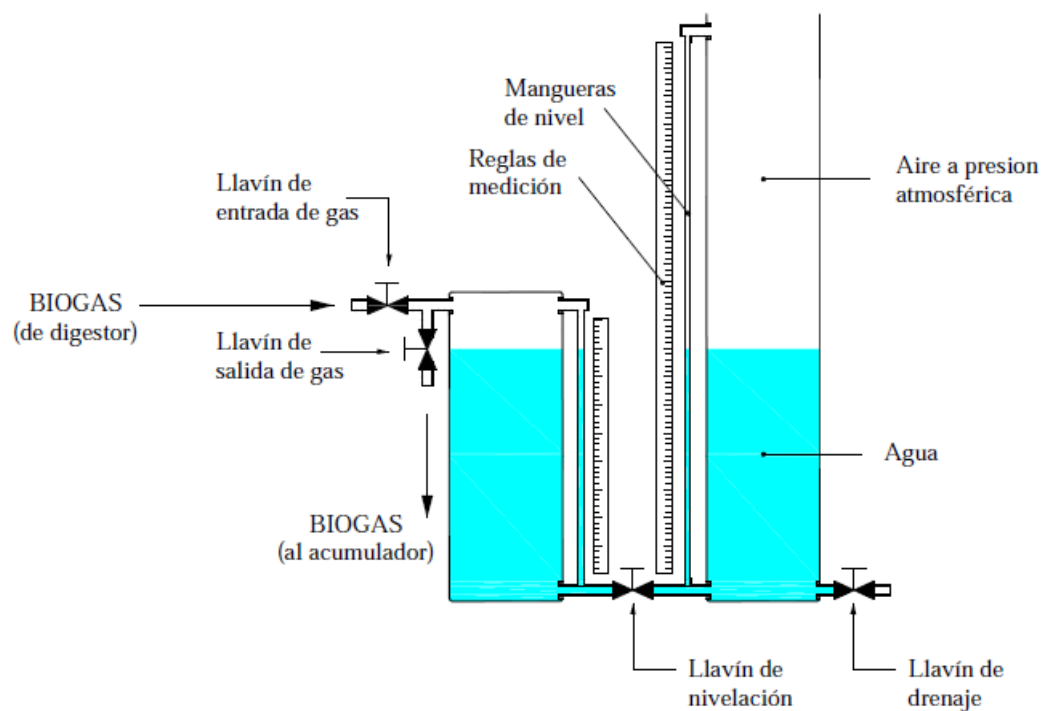


Figura 10. Tubos para almacenamiento de biogás.

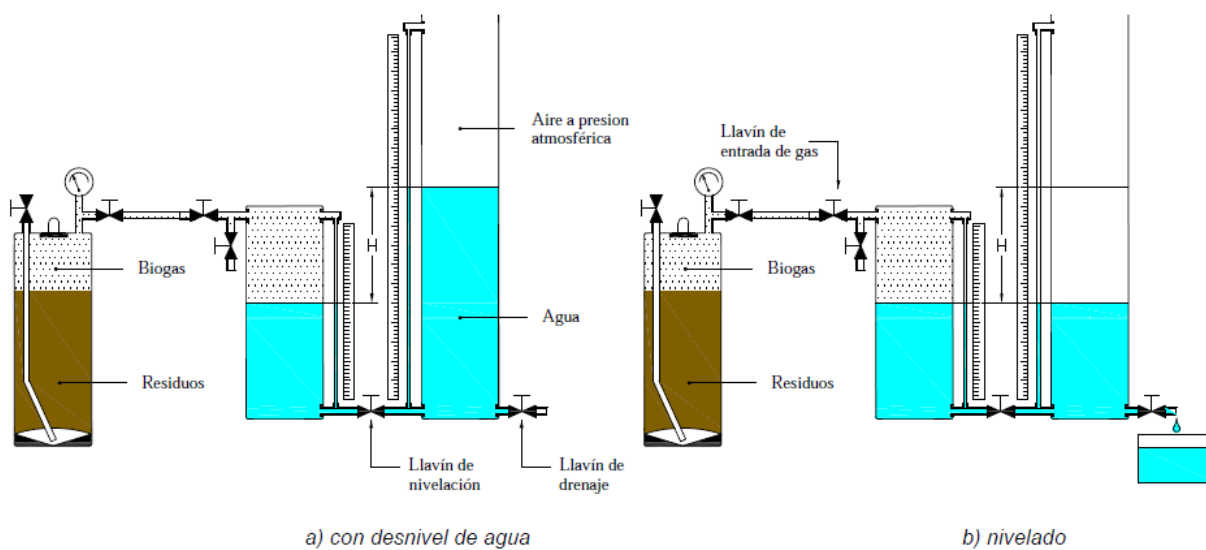


Figura 11. Operaciones con el gasómetro.

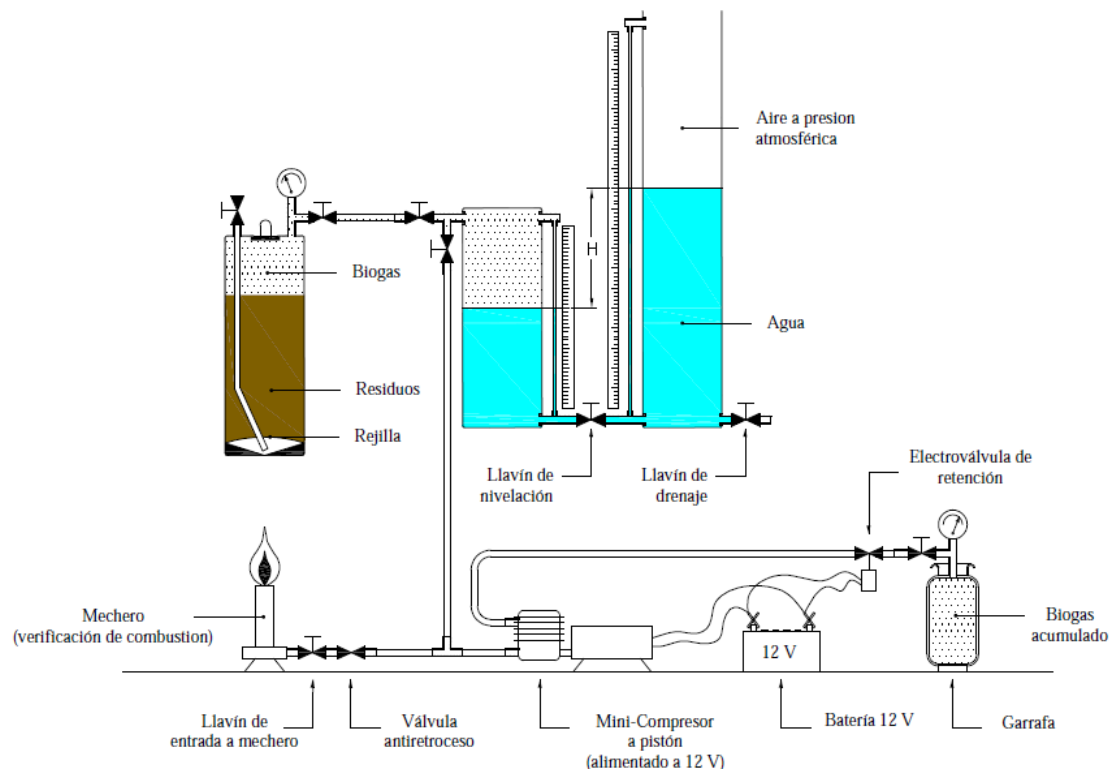


Figura 12. Gasómetro con principio de desplazamiento de agua.[MBM+07]



Figura 13. Gasómetro real construido para el proyecto.

2.2 Calibración del dispositivo

- **Prueba de estanqueidad.** Mediante prueba hidráulica.
- **Llavín de nivelación abierto.** Ambos tubos se encuentran al mismo nivel, llegando el nivel en el tubo pequeño hasta el 90% de su capacidad.
- **Entrada de gas.** Abriendo el *llavín de entrada de gas*, estando el *llavín de salida de gas* cerrado, y el *llavín de nivelación* abierto, el gas ingresa en el tubo pequeño, desplazando agua contenida en el tubo pequeño, al ejercer presión, hacia el tubo grande. Se produce una diferencia de altura “H” (*Figura 11*), proporcional a la diferencia entre la presión interna y la atmosférica. También indica el volumen de gas ingresado, siendo el desnivel H el doble de la altura de gas ingresado. Considerando los datos expuestos al principio, el volumen de gas ingresado puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$V (l) = \pi \cdot \frac{D (cm)^2}{4} \cdot \frac{H (cm)}{2} \cdot \frac{1}{1000 \frac{cm^3}{dm^3}} = \pi \cdot \frac{16 cm^2}{4} \cdot \frac{H}{2} \cdot \frac{1}{1000} \\ = 0,10053 \cdot H$$

Pero este gas se encuentra a una presión mayor que la atmosférica (la de la columna de agua). Por tanto para medir el volumen de gas generado a presión atmosférica se procede como se indica a continuación.

- **Desalojo de agua del recipiente abierto.** Se cierra el *llavín de entrada de gas* y el *llavín de nivelación*, abriendo ahora el *llavín de drenaje* y desalojando una cantidad de agua tal que se vean igualarse el nivel de alturas en ambos tubos, cerrándolo cuando se haya conseguido esto. Ahora al abrir el *llavín de nivelación* se comunican ambos tubos de nuevo y se observará un nuevo desnivel por expansión del gas almacenado.
- **Repetición del ciclo.** Se continúa con las operaciones hasta que ya no se observe desnivel o cambio de altura. Entonces ambos tubos estarán a presión atmosférica. El volumen total de agua desalojado representa el doble de volumen de gas generado a presión atmosférica.

Realizando varias medidas a distintos desniveles se podría obtener, mediante gráficas y el método de mínimos cuadrados, una ecuación lineal que proporcione el volumen de gas V conociendo la

altura H, sin necesidad de desalojar agua del gasómetro, eliminando la presión distinta de la atmosférica (fuente de error).

$$A = \frac{N \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^k x_i \cdot \sum_{i=1}^k y_i}{N \cdot \sum_{i=1}^k x_i^2 - (\sum_{i=1}^k x_i)^2}$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^k x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^k y_i - \sum_{i=1}^k x_i \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot y_i}{N \cdot \sum_{i=1}^k x_i^2 - (\sum_{i=1}^k x_i)^2}$$

$$y = A \cdot x + B$$

y = volumen de gas generado a presión atmosférica y 21°C (litros)

x = desnivel H entre los recipientes del gasómetro (cm)

PARÁMETROS:

Se muestran (*Tabla 1*) algunos de los parámetros que intervienen en la calibración del gasómetro.

Diámetro interior de los tubos	Masa molar del butano	Densidad del butano	Poder calorífico inferior del butano
16 cm	58,08 g/mol	2,52 kg/m ³	45,72 MJ/kg

Tabla 1. Parámetros a tener en cuenta en la operación del gasómetro.

Y a continuación (*Tabla 2*) el conjunto de medidas realizadas para obtener la recta de calibración.

Desnivel (cm)	Volumen de agua desalojada (l)	Volumen de biogás generado (l)	Lectura directa (l)	Error por lectura directa (l)	Error por lectura directa (%)	Error con mínimos cuadrados (%)
28	5,25	2,625	2,81484	0,18984	2,373	0,3475
22	4,1	2,05	2,21166	0,16166	2,02075	0,7625
23	4,43	2,215	2,31219	0,09719	1,214875	-0,17125
27,5	5,3	2,65	2,76457 5	0,114575	1,4321875	-0,529375
27	5	2,5	2,71431	0,21431	2,678875	0,78125
27	5	2,5	2,71431	0,21431	2,678875	0,78125
24,5	4,7	2,35	2,46298 5	0,112985	1,4123125	-0,165625
23	4,43	2,215	2,31219	0,09719	1,214875	-0,17125
11	2,15	1,075	1,10583	0,03083	0,385375	0,53375
11	2,15	1,075	1,10583	0,03083	0,385375	0,53375
18	3,5	1,75	1,80954	0,05954	0,74425	-0,0025
18	3,5	1,75	1,80954	0,05954	0,74425	-0,0025
18	3,5	1,75	1,80954	0,05954	0,74425	-0,0025
15	2,92	1,46	1,50795	0,04795	0,599375	0,23625
16,5	3,212	1,606	1,65874 5	0,052745	0,6593125	0,104375
23	4,43	2,215	2,31219	0,09719	1,214875	-0,17125
19,5	3,85	1,925	1,96033 5	0,035335	0,4416875	-0,496875
19,5	3,85	1,925	1,96033 5	0,035335	0,4416875	-0,496875
19,5	3,85	1,925	1,96033 5	0,035335	0,4416875	-0,496875
20,5	4	2	2,06086 5	0,060865	0,7608125	-0,305625
18,5	3,7	1,85	1,85980 5	0,009805	0,1225625	-0,688125
19	3,75	1,875	1,91007	0,03507	0,438375	-0,43625

Tabla 2. Volumen de gas almacenado y errores en función del desnivel.

Se indican las ecuaciones del ajuste para cada caso (*Figura 14*) del volumen de agua desalojada y gas almacenado, y el error correspondiente que se comete si se toma la ecuación directamente si tener en cuenta la presión de la columna de agua (*Figura 15*).

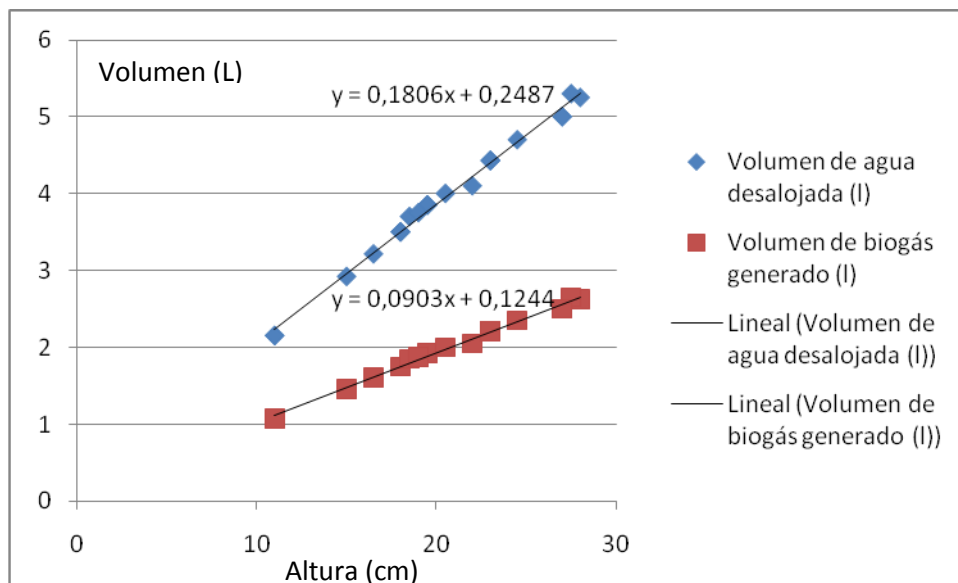


Figura 14. Ajuste por mínimos cuadrados del volumen de agua desalojada y gas almacenado en función del desnivel.

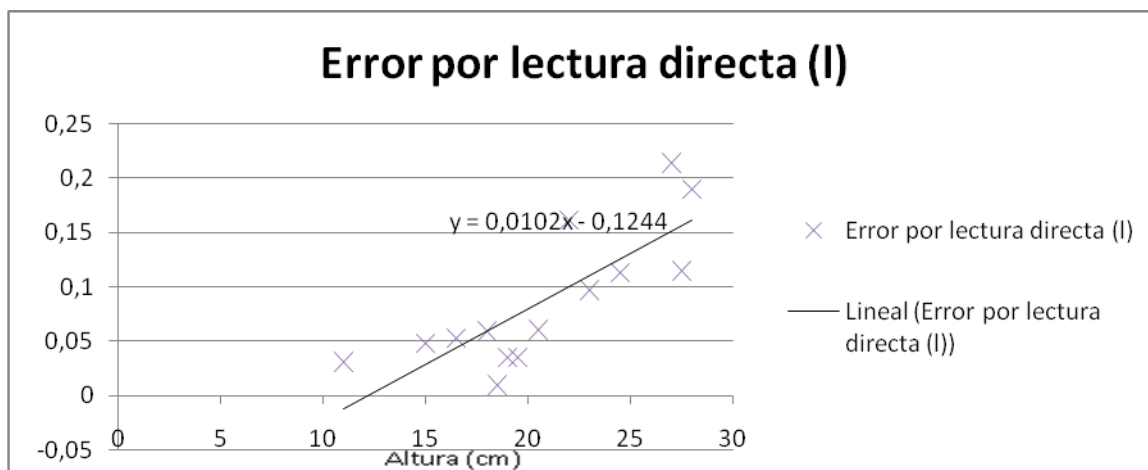


Figura 15. Ajuste por mínimos cuadrados del error por lectura directa en función del desnivel.

2.3 Problemas y soluciones

Se decidió hacer un estudio sobre la relación que existe entre el volumen de agua desalojada y el volumen de biogás generado en función del desnivel. Así como los errores cometidos utilizando diversas aproximaciones [MBM+07].

Como conclusión se puede extraer que este dispositivo que se ha construido resulta muy económico, permitiendo el almacenamiento de biogás, así como también la medición del volumen de biogás generado a presión atmosférica con un nivel de error menor al 1 % cuando se ingresa un volumen superior a 2 litros de biogás.

Hay que tomar las siguientes precauciones:

- Prestar especial atención a las posibles fugas de gas en su proceso de construcción.
- Aplicar silicona o masilla selladora en todas las uniones.
- Pasado un tiempo considerable (20-30 min) se empiezan a notar fugas en el sistema.
- Sistema barato y sencillo de implementar.
- Proceso de calibración lento.
- Una vez obtenida la ecuación del ajuste el procedimiento de medida será más rápido.

Capítulo 3

Aparato de Orsat

3.1 Fundamento teórico

El primer equipo con principios y características similares fue diseñado por Regnault y Reiset quienes lo presentaron a la J. Ch. Soc de Londres en 1853; la modificación que realizó Fisher valió a Orsat para perfeccionar el aparato en 1875, pero hay que aclarar que el dispositivo ha sufrido continuas modificaciones a lo largo de las décadas hasta la actualidad, que mejoran los resultados acercándose mucho a la realidad [wik]

Se trata de un dispositivo, *a priori* sencillo, que permite realizar un análisis volumétrico de gases en base seca (es decir, no tiene en cuenta el vapor de agua presente en los gases de combustión), habitualmente de los productos de la combustión. Pero en el caso a tratar, este biogás será el producto de un digestor anaerobio construido en colaboración con la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) de Nicaragua (situada en Managua) con el objetivo de la eliminación de residuos de los mercados de abastos.

En general el ORSAT más común proporciona el porcentaje en dióxido de carbono (absorbido por hidróxido de potasio, KOH), oxígeno (absorbido por ácido pirogálico o solución alcalina de pirogalol, $C_6H_6O_3$) y monóxido de carbono (absorbido por una solución ácida de cloruro cuproso, $CuCl$) realizándose el análisis de los gases en este orden.

El resto del contenido de gases (hidrocarburos, argón, etc) se incluirá dentro del porcentaje de nitrógeno (N_2) determinándose indistintamente por balance volumétrico; se debe tener cuidado, si el gas que se está analizando contiene dióxido de azufre (SO_2), hidrocarburos u otros gases diferentes a CO , CO_2 , O_2 y N_2 en grandes proporciones tales que puedan afectar a los resultados, el aparato ORSAT tradicional (Figura 8) (Figura 16) (Figura 24) no es capaz de determinarlos, y aunque el error ya sería considerable, se adicionarían al valor de % N_2 .

Por tanto, la masa molar del gas seco considerando porcentaje molar de los gases de combustión sería:

$$M_d = 0,44\%CO_2 + 0,32\%O_2 + 0,28(\%CO + \%N_2)$$

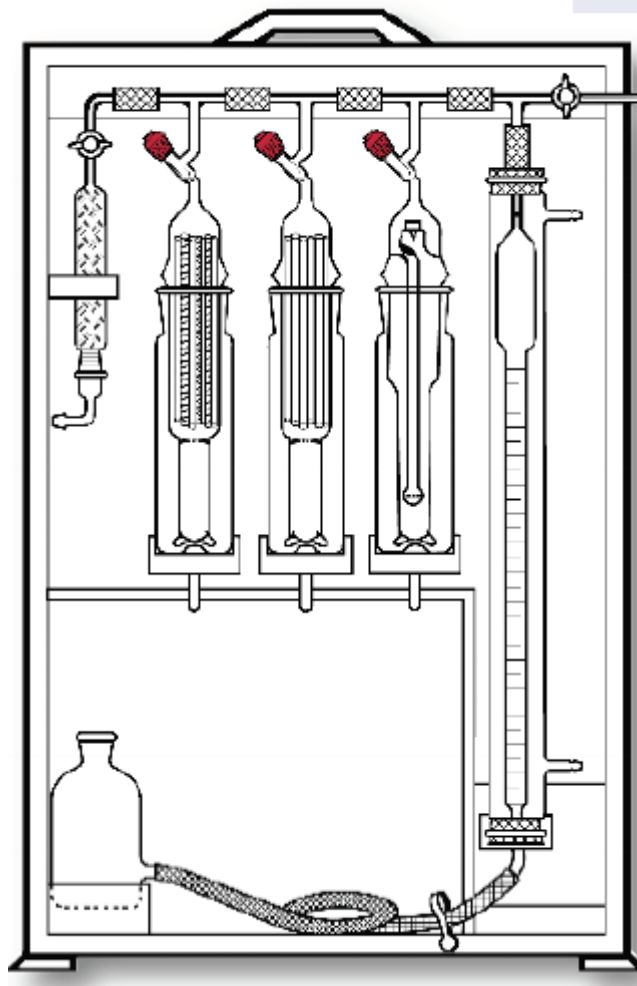


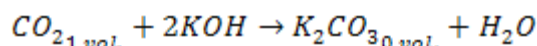
Figura 16. Dibujo del Aparato de Orsat del catálogo Afora.

A continuación se exponen aspectos que debería cumplir cualquier analizador del biogás producido en un digestor anaerobio.

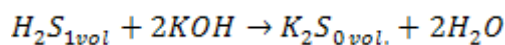
Los primeros métodos de análisis volumétrico emplearon mediciones separadas de dióxido de carbono y oxígeno, seguidos de una combustión lenta simultánea de hidrógeno y metano. El análisis se completó midiendo la cantidad de dióxido de carbono producido durante la combustión de metano y entonces aplicando los conocimientos de la ley de Gay-Lussac de volúmenes parciales para determinar las cantidades de metano e hidrógeno presente en la mezcla.

En el pasado se usó un aparato que empleaba una unidad de combustión lenta en la cual el hidrógeno y el metano se quemaban juntos en la misma unidad. Sin embargo, su operación en la determinación de hidrógeno y metano era de alguna manera peligrosa debido a la posibilidad de explosiones; y además no es recomendable. Un dispositivo preferido, el llamado aparato de Orsat, proporciona por separado la oxidación del hidrógeno y metano. El hidrógeno se oxida pasando el gas a través de una unidad caliente con óxido de cobre y el metano se oxida en una unidad separada poniendo en contacto una mezcla de él y oxígeno con un catalizador a relativamente bajas temperaturas. Así los riesgos de explosiones se eliminan completamente.

- **Dióxido de carbono (CO₂):** se mide poniendo en contacto una muestra de un volumen conocido, por lo general 100 ml, con una solución de hidróxido de potasio (KOH). El dióxido de carbono reacciona con el hidróxido formando carbonato de potasio, como se muestra en la siguiente ecuación:



En la reacción, el dióxido de carbono desaparece de la fase gaseosa, y el carbonato de potasio formado se queda en la fase líquida; además, la pérdida de volumen del gas es igual al contenido de dióxido de carbono. Adicionalmente, sulfuro de hidrógeno presente en el gas se combina también con el hidróxido de potasio pero el volumen de sulfuro de hidrógeno es normalmente tan pequeño que su efecto puede ser ignorado.

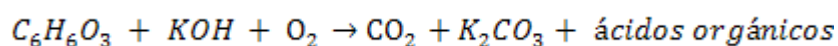


Se usa el hidróxido de potasio en lugar del hidróxido de sodio (NaOH) para absorber el dióxido de carbono debido a la mayor solubilidad del carbonato de potasio. Si se usa el hidróxido de sodio, el carbonato de sodio tiende a precipitar. Una pequeña cantidad suele flotar y obstruye los conductos capilares.

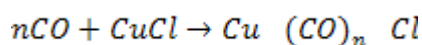
- **Oxígeno (O₂):** teóricamente, hay una posibilidad muy pequeña de que haya oxígeno presente en el gas producido por un tratamiento anaeróbico. Sin embargo pequeñas cantidades pueden entrar en la muestra durante el procedimiento de muestreo y durante la carga del aparato de análisis de gases. La presencia de más de un 0,1 o 0,2 % suele indicar una técnica

pobre en el muestreo y en la transferencia de la muestra al aparato de análisis de gases.

El oxígeno en un gas de un tratamiento anaeróbico se mide generalmente por el uso de pirogalol alcalino ($C_6H_6O_3$). Bajo condiciones alcalinas, el pirogalol (1,2,3-trihidroxibenceno) es oxidado por el oxígeno. Los productos finales de las reacciones, tales como dióxido de carbono y ácidos orgánicos, se mantienen como sales de potasio en la solución absorbente. Si todo el dióxido de carbono ha sido eliminado de la muestra antes de ponerlo en contacto con el pirogalol alcalino, cualquier disminución en el volumen de la muestra será debido a la eliminación de oxígeno.

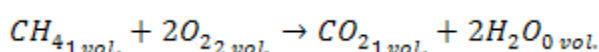


- **Monóxido de carbono (CO):** se absorbe mediante una disolución acuosa de cloruro cuproso por formación cuantitativa de complejos carbonílo-cobre.



En la reacción, el monóxido de carbono desaparece de la fase gaseosa por reacción con el Cu(I) de la disolución, y el complejo de coordinación formado permanece en la fase líquida; siendo, la pérdida de volumen del gas igual al contenido de monóxido de carbono.

- **Hidrógeno (H_2):** puede ser determinado a parte en presencia de metano haciendo circular la mezcla de gas sobre óxido de cobre que se mantiene en un rango de temperatura de 290 a 300 °C. Bajo tales condiciones el hidrógeno se oxida convirtiéndose en agua, pero el metano no se oxida. El vapor de agua formado condensa a las temperaturas a las que la muestra debe ser reducida para posteriores medidas de volumen, y además la pérdida en volumen después del contacto con el óxido de cobre caliente es un indicador del hidrógeno presente.
- **Metano (CH_4):** después de haber eliminado el hidrógeno, el metano puede ser determinado en un gas residual por combustión lenta o por oxidación catalítica. En ambos casos se requiere oxígeno, pero la técnica para cada uno es muy diferente.
- **Oxidación catalítica:** en este método se usa una muestra de gas que contiene metano y oxígeno, y la oxidación se lleva a cabo catalíticamente a temperaturas por debajo del punto de ignición; consecuentemente no se produce explosión. El volumen de oxígeno necesario se determina con la siguiente ecuación:



Se hace notar que se requieren 2 volúmenes de oxígeno para oxidar 1 volumen de metano y que se produce 1 volumen de dióxido de carbono.

Los 2 volúmenes de vapor de agua producidos se reducen al volumen cero a la temperatura a la cual los volúmenes finales de gas se miden. Ya que se requieren 2 volúmenes de oxígeno por cada volumen de metano, al menos $2\frac{1}{2}$ volúmenes deberían ser usados para proporcionar un exceso suficiente y llevar a la reacción a la terminación.

Después de que se terminen los análisis de dióxido de carbono, oxígeno e hidrógeno, el volumen de gas residual que contiene metano es de unos 60 a 70 ml si se usó una muestra de 100 ml iniciales. Es imposible mezclar de 60 a 70 ml de gas con $2\frac{1}{2}$ veces su volumen de oxígeno en el equipo proporcionado. La muestra de tamaño máximo de metano que debe ser usada en una bureta de 100 ml y mezclada con $2\frac{1}{2}$ veces su volumen de oxígeno es de unos 28 ml. El procedimiento general es perder el gas residual suficiente para dejar una muestra que varía en tamaño desde 20 a 25 ml. Algunos analistas prefieren no perder el gas sino almacenarlo en exceso en la pipeta de absorción de oxígeno como una reserva en caso de ser necesitada. El oxígeno se admite después en la muestra en la cantidad apropiada, y entonces la mezcla se pone en contacto con el catalizador.

El contenido de metano del gas usado para la combustión se puede hallar de dos formas. Como se vio en la ecuación anterior, se utilizan 2 volúmenes de oxígeno por cada volumen de metano oxidado y aparece como resultado 1 volumen de dióxido de carbono. Una contracción del volumen de gas ocurre que es igual a la cantidad de oxígeno usado. Ya que esto es igual a dos veces el metano.

El gas residual, después de las medidas para determinar la contracción total, todavía contiene dióxido de carbono en un volumen igual al metano originalmente presente. Puede ser medido poniéndolo en contacto con hidróxido de potasio y midiendo el gas residual para obtener el volumen absorbido.

Los cálculos finales de contenido en metano se deben basar sobre el ajuste de los valores obtenidos en el ensayo dividiendo el contenido de la muestra de metano sobre el volumen total. Por ejemplo, si 65 ml permanecen después de que el dióxido de carbono, oxígeno e hidrógeno hayan sido eliminados y 25 ml se utilizaron para la determinación de metano, los valores deben ser multiplicados por un factor de $65/25$ para obtener el porcentaje de metano.

- **Combustión lenta:** la determinación por separado del metano mediante combustión lenta no es común. El procedimiento es esencialmente el mismo que para la mezcla de hidrógeno y metano. El análisis de los datos es exactamente el que se describió bajo la oxidación catalítica.
- **Nitrógeno (N_2):** es un gas relativamente inerte y se mantiene sin cambios al final de un procedimiento normal de análisis de gases. Se asume que es el único componente de importancia que se comporta de esta manera. Es costumbre sumar todos los porcentajes de dióxido de carbono, oxígeno,

hidrógeno, y metano y restarlo de 100. La diferencia representa a los gases inertes y se reporta como el nitrógeno.

- **Fuentes de error:** hay cuatro fuentes mayoritarias de error en el análisis de gases, como siguen:
 - *Recogida, almacenamiento y manipulación de muestras:* a menos que se tenga especial cuidado en la recogida, la contaminación por aire siempre está presente. Las muestras se deben tomar siempre en tubos de cristal o metal, particularmente si transcurre un tiempo apreciable antes de que se pueda hacer el análisis. Los globos de goma-caucho no son adecuados porque son permeables al hidrógeno y metano. La transferencia del gas desde el tubo de muestras hasta el aparato de análisis de gases requiere el uso de un fluido de desplazamiento, y es probable que se den algunas modificaciones en la muestra. También puede que se introduzca algo de aire.
 - *Confinamiento de líquidos:* el mercurio es el fluido de confinamiento ideal debido a la insolubilidad de todos los gases en él, pero debido a su alta densidad, coste y peligro potencial para la salud, no se usa hoy en día. Para propósitos ordinarios, no se necesita un alto grado de precisión y se pueden usar fluidos menos ideales. El agua tiene un poder disolvente demasiado grande para los gases implicados para servir satisfactoriamente. Sin embargo, se ha encontrado que una solución acuosa que contenga 20 % de sulfato de sodio y 5 % de ácido sulfúrico reduce notablemente el poder disolvente. Esta es la mezcla normalmente utilizada en equipos portátiles pero introduce algún error en los análisis.
 - *Combustión incompleta de metano:* durante la combustión del metano, una alta concentración de oxígeno está presente en el inicio de la combustión, pero a medida que avanza la combustión, la concentración de oxígeno disminuye marcadamente, debido al uso y dilución del dióxido de carbono formado. A menos que se use un volumen de oxígeno de por lo menos 2½ veces del valor del gas, habrá una deficiencia de oxígeno. La combustión incompleta es una causa común de altos valores de nitrógeno y bajos valores de metano.
 - *Cambios de temperatura:* en el análisis de gases, pequeños cambios de temperatura pueden introducir serios errores. Es un problema especial durante las mediciones de hidrógeno y metano, donde las reacciones se llevan a cabo a altas temperaturas. Hay siempre una tendencia a medir el volumen restante después de la combustión antes de que la temperatura del gas haya retornado al valor original. Puede introducir errores positivos en algunos casos y negativos en otros.

3.2 Materiales y métodos

➤ Válvulas o llaves de paso de 3 vías.

Llave de 3 ramas en “T” a 90° con macho PTFE (politetrafluoroetileno, o más conocido como teflón) cónico (Figura 17).

El **teflón** puede realizar perfectamente su función de estanqueidad gracias a que es muy impermeable a gases y fácilmente deformable, por lo que favorece la estanqueidad de la llave. Otra propiedad interesante es que es inerte, no reacciona con otras sustancias excepto en condiciones muy especiales; su toxicidad es nula y su coeficiente de rozamiento es de los más bajos conocidos; gran aislante eléctrico y flexible, pero lo más conocido es su anti-adherencia; las temperaturas que puede soportar son de -270°C a 300°C, pero no habrá problemas en cuanto a la temperatura de los gases, ya que ésta sólo sería elevada en el interior del horno externo que podría llevar el aparato Orsat como ya se explicó en la parte introductoria de análisis de gases. Las conexiones a ser posibles serán de PVC roscadas con tubo de silicona (el gas no es muy abrasivo por lo que no habrá problemas en cuanto a estas uniones).



Figura 17. Llave de paso tres vías.

➤ Conexión para toma de muestras.

Constará de un tubo con filtro para la toma de muestras. El filtro (Figura 18) eliminará las posibles partículas ajenas al gas que pueda contener, así se tiene un gas del cual se conoce aproximadamente su composición (se refiere aquí a los componentes que contiene, no su porcentaje en la muestra, ya que justo eso es lo que se quiere obtener).



Figura 18. Conexión para toma de muestras.

➤ *Botella niveladora.*

Existen 2 tipos muy comunes, una botella con pera y otra abierta por su parte superior (*Figura 19*). La función de esta botella es regular la altura de la muestra de gas, es decir, puede succionar los gases, así como expulsarlos, y al mismo tiempo está regulando la altura de los reactivos y de la bureta de medición, al variar la altura manométrica.



Figura 19. Botella niveladora.

➤ *Pipetas o frascos lavadores de gases con reactivos.*

En las imágenes (*Figura 20*) se muestra un frasco lavador de gases, o pipeta de absorción, en este caso la correspondiente a la absorción de dióxido de carbono, con dedal difusor.

El *dedal difusor* o también llamado **frita (sílice compactado)**, tiene que estar fabricado obligatoriamente de *vidrio*.

La *porosidad* es un parámetro muy importante en este apartado, ya que si consta de un poro de tamaño grande en la frita, la difusión del gas en el reactivo no se desarrollará correctamente, por el contrario si el tamaño es demasiado pequeño, las pérdidas de carga aumentan en la instalación obligando a colocar una pequeña bomba o similar que aumente la presión del gas.

Los frascos lavadores o pipetas de absorción (*Figura 21*) (*Figura 22*) no tienen por qué ser obligatoriamente de vidrio, podrían ser de policarbonato por ejemplo.



Figura 20. Pipeta de absorción de dióxido de carbono.



Figura 21. Pipeta de absorción de oxígeno.



Figura 22. Pipeta de absorción de monóxido de carbono.

➤ *Bureta de medición con camisa de agua.*

Aquí simplemente se mide el volumen de una muestra de gas que ingresa en el aparato, gracias a una regla incorporada en la bureta de vidrio (*Figura 23*). Incorpora además una camisa externa de agua, cuya función es aislar térmicamente la muestra de gases, e impedir por tanto la variación brusca de temperatura que pueda ocurrir al estar el aparato en un lugar a temperatura ambiente y la muestra de gases a alta temperatura.



Figura 23. Bureta de medición con camisa de agua.

➤ *Armazón o bastidor.*

Tiene que ser sencillo, a ser posible compacto, ya que el dispositivo ya está muy estudiado y no hay muchos más lugares donde investigar, pero tiene que cumplir una función primordial y esa es la estabilidad estática del aparato. En ningún caso se puede permitir que el aparato sufra una caída inoportuna que eche a perder el proyecto. Además sería conveniente que fuera capaz de aguantar las posibles vibraciones presentes, a fin de que no se transmitan a los componentes frágiles como los frascos, bureta de medición y botella niveladora, los cuales son de vidrio.

Reactivos [CVNI]: reacciones con constantes de equilibrio muy altas, es decir muy desplazadas hacia la derecha.

➤ *Hidróxido de potasio (KOH, absorbe el CO₂) [pipeta A] (Figura 24) :*

- Se disuelven de 30 a 46 g de hidróxido de potasio hasta 100 ml de disolución en agua destilada. De esta forma obtenemos una disolución al 30 % o 46%. Se toman unos 145 ml de disolución para añadir al frasco de absorción correspondiente.

➤ *Ácido pirogálico (C₆H₆O₃, absorbe el O₂) [pipeta B](Figura 24):*

- Disolver de 10 a 12 g de pirogalol en solución de 30-46% de hidróxido de potasio hasta un volumen de 100 ml. Se utilizan unos 110 ml para añadir al frasco de absorción correspondiente.

➤ *Cloruro cuproso (CuCl, absorbe el CO) [pipeta C] (Figura 24):*

- Se pesan 33 g de cloruro de amonio (NH₄Cl) y 27 g de cloruro cuproso (CuCl) en 100 ml de agua, y añadimos agua amoniacal (por encima de 25% P/V), unos 50 ml aproximadamente, hasta que el precipitado blanco desaparezca. Se preparan unos 150 ml de disolución para añadir al frasco de absorción correspondiente.

➤ *Líquido de cierre [botella niveladora]:*

- Se disuelven 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 2 gotas de anaranjado de metilo (simplemente para visualizar mejor las medidas en la bureta de medición) por cada 100 ml de agua destilada.

Procedimiento:

Antes de utilizar el aparato ORSAT, se deben tener en cuenta los siguientes puntos [Hue][YMC][CVNI]:

- Comprobar la no existencia de fugas. Para ello se absorben 100 ml de aire y se cierran las llaves. Se eleva la botella niveladora por encima del marco del aparato y se verifica que el líquido dentro de la bureta no asciende.
- Aplicar a la camisa de la bureta de medición una corriente constante de agua.
- Llenar la botella niveladora con líquido de cierre.

- Los frascos de las pipetas de absorción deben ser llenados con 200 ml aproximadamente del reactivo correspondiente.

Aparato Orsat

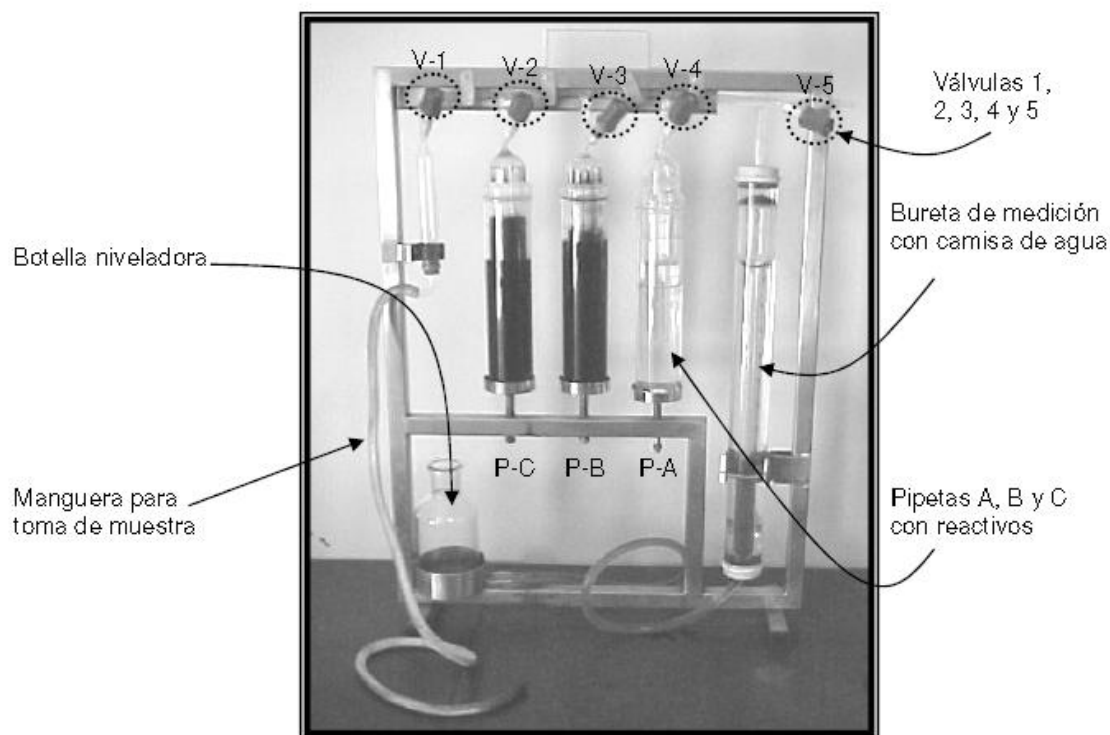


Figura 24- Esquema de un Aparato de Orsat.

- Una vez llenado el frasco de la pipeta (PA), se toma un nivel de referencia haciendo pasar el reactivo al nivel superior del frasco colocando un indicador de papel.
- Para poder llevar a cabo esta operación, con todas las válvulas cerradas, se abre la válvula V5. Se eleva la botella niveladora, para hacer que el líquido de cierre ingrese en la bureta de medición y desplace el aire, repitiendo este proceso por 5 veces. En el último desplazamiento se cierra V5 y se abre V4, descendiendo lentamente ahora la botella niveladora se hace subir el reactivo absorbente hasta el nivel superior del recipiente (marcar este nivel), y por último cerrar la válvula V4 de nuevo.
- Se procede de igual modo para hacer subir los reactivos absorbentes de los recipientes PB y PC.
- Una vez hecho todo lo anterior, se hace ascender el líquido de cierre en la bureta y se puede tomar la muestra de gas. Se abre V1, descendiendo la

botella para forzar a la muestra a entrar en la bureta por la manguera para toma de muestras; cerrando V1 y abriendo V5 se expulsa ahora este gas elevando la botella niveladora. Se repite este proceso también unas cinco veces para asegurar que la bureta y los capilares estén llenos de una muestra homogénea del gas que se quiere medir.

- e) La última vez se ingresa el gas en la bureta de medición hasta que marque algo más de 100 ml de volumen. Ahora se estrangula la manguera de la botella con una pinza, se abre y cierra la válvula V5, quitando la pinza e igualando los niveles de líquido en la bureta y la botella se verifica que la lectura sea 100 ml. Por tanto, ahora se tiene una muestra definitiva de 100 ml de gases a temperatura ambiente y presión atmosférica, pudiendo leer directamente porcentajes.
- f) Para absorber los componentes de la muestra de gas (CO , O_2 y CO_2) se eleva la botella ejerciendo una ligera presión sobre la muestra, abriendo la válvula correspondiente (V2, V3 o V4) para comunicar los gases con el reactivo y subiendo la botella para forzar los gases a entrar en la pipeta del reactivo; se hace regresar la muestra a la bureta bajando la botella y llevando el reactivo al nivel de referencia marcado y se repite el proceso dos o tres veces. La última vez que regresa la muestra a la bureta se cierra la válvula de acceso rápidamente.
- g) Para determinar la cantidad de componente absorbido (CO , O_2 y CO_2) se iguala el nivel del líquido de la botella con el de la bureta. Como la presión dentro de la bureta se iguala con la atmosférica, se determina el volumen absorbido leyendo en la escala de la bureta medidora directamente la cantidad de gas que desapareció (por diferencia de volúmenes).
- h) Repetir el procedimiento anterior con el resto de reactivos hasta que no se detecte cambio de volumen. Esto indicará que se absorbieron todos los componentes del gas excepto el nitrógeno N_2 y otros componentes como el vapor de agua H_2O que como ya se explicó no se consideran en la medida sino que se adicionan al valor de nitrógeno todos ellos.

3.3 Calibración [EPA]

PARÁMETROS:

Básicamente hay 2 parámetros (Tabla 3) que permanecen constantes:

Constante universal de los gases ideales	Volumen de la muestra (V ₀)
8,314472 J/mol·K	100 ml

Tabla 3. Parámetros a tener en cuenta en la calibración del Aparato de Orsat.

DATOS A MEDIR:

- Presión atmosférica: P_{atm}
- Temperatura ambiente: T_{amb}
- Lectura de volumen (ml) una vez absorbido el CO₂ en la pipeta A: V_1
- Lectura de volumen (ml) una vez absorbido el O₂ en la pipeta B: V_2
- Lectura de volumen (ml) una vez absorbido el CO en la pipeta C: V_3

La etiqueta (Tabla 4) de la botella de gases de composición conocida indica lo siguiente:

Componente/Composición	Requerido	Resultado
CO	5% vol	4,89% vol
O ₂	8% vol	7,77% vol
CO ₂	15% vol	15,08% vol
N ₂	Balance	Balance

Tabla 4. Etiqueta de composición de la botella de gases.

Por tanto se realizarán una serie de mediciones (Tabla 5) para comprobar la exactitud y precisión del Aparato de Orsat:

Medida N°/Volumen	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)
1	87	76	74
2 (sobre 85 ml de muestra)	74	65	64
3	85	76	71
4	85	71	70
5	85	75	74
6	85	76	71,5
7	85	75	71
8	85	76,5	74
9	86	77	73

Tabla 5. Volúmenes obtenidos en la bureta de medición.

Medida n°1 [t=26°C, p=916mbar]:

Se procedería de la siguiente manera para todas las medidas. Adicionalmente, se pueden calcular en número de moles de cada componente:

$$\% CO_2 = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100 = 13\%$$

$$\% O_2 = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times 100 = 11\%$$

$$\% CO = \frac{V_2 - V_3}{V_0} \times 100 = 2\%$$

$$\% N_2 = 100 - (\% CO_2 + \% O_2 + \% CO) = 74\%$$

$$n_{CO_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{91600 \text{ Pa} \cdot 13 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 299,15 \text{ K}} = 0,4788 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{91600 \text{ Pa} \cdot 11 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 299,15 \text{ K}} = 0,405 \text{ mol}$$

$$n_{CO} = \frac{PV}{RT} = \frac{91600 \text{ Pa} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 299,15 \text{ K}} = 0,0737 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{91600 \text{ Pa} \cdot 74 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 299,15 \text{ K}} = 2,7252 \text{ mol}$$

Para el conjunto de medidas (Tabla 6) se presentan los resultados más importantes:

Medida	Patm (mbar)	Tatm (°C)	%CO ₂	%O ₂	%CO	%N ₂	nCO ₂	nO ₂	nCO	nN ₂
1	916	26	13	11	2	74	0,48	0,41	0,07	2,73
2	916	26	13	12	1,54	73,46	0,41	0,33	0,04	2,35
3	916	26	15	9	5	71	0,55	0,33	0,18	2,61
4	928	24	15	14	1	70	0,56	0,53	0,04	2,63
5	928	24	15	10	1	74	0,56	0,38	0,04	2,78
6	928	24	15	9	4,5	71,5	0,56	0,34	0,17	2,68
7	930	29	15	10	4	71	0,56	0,37	0,15	2,62
8	930	29	15	8,5	2,5	74	0,56	0,31	0,09	2,74
9	930	29	14	9	4	73	0,52	0,33	0,15	2,7

Tabla 6. Resultados de la primera calibración.

Los errores correspondientes a cada pipeta de absorción son los siguientes:

- Error de medida de CO₂: 4,21% ± 0,058%
- Error de medida de O₂: -32,28% ± 0,230%
- Error de medida de CO: 41,97% ± 0,318%

Como se puede observar el error en la medida del porcentaje de dióxido de carbono es bastante pequeño. Se puede concluir que la precisión del aparato para proporcionar el porcentaje de CO₂ de una muestra de gases es bastante aceptable.

El error en la medida del porcentaje de oxígeno es negativo indicando que siempre proporciona valores de oxígeno superiores al valor real. Es decir, hay un pequeño exceso de oxígeno que siempre se introduce en la muestra, procedente del aire que se encuentra en el ambiente, y que ingresa por los tubos comunicantes en el dispositivo de alguna forma, o que se queda remanente aún siguiendo el proceso de llenado homogéneo de la misma muestra de gas.

El error de medida del porcentaje de monóxido de carbono es bastante elevado, debido a dos factores: el valor real de monóxido de carbono presente en la muestra es bajo, por lo que el error relativo siempre será grande; además la solución absorbente tiene un inconveniente, y es que cada cierto periodo de tiempo aparece un precipitado blanco en la pipeta de absorción, lo que lógicamente influye en la medida si no se limpia periódicamente la pipeta, introduciendo pérdidas de carga y disminuyendo las propiedades de la disolución..

Se realizará un nuevo calibrado del aparato, ya que dos de los errores anteriores son demasiados elevados aparentemente. Por eso se prepara una nueva solución

absorbente de monóxido de carbono, ya que los precipitados aumentaron excesivamente tras un periodo de inutilización, así como el volumen de la solución. Otra de las causas de tan elevado error es el volumen que se elige para la pipeta de absorción, el cual tiene que ser suficiente para poder llegar a la marca grabada en el cuello de la pipeta, o poder aproximarse todo lo posible, a la hora de llevar el nivel del reactivo hasta dicha marca.

Las medidas experimentales siguientes (*Tabla 7*) serán más precisas debido a que se han solucionado los problemas anteriormente expuestos.

<i>Medida N°/Volumen</i>	V₁ (ml)	V₂ (ml)	V₃ (ml)
1	84	76	71,5
2	84,5	76	71,5
3	85	78	74
4	85	77,5	73
5	85	76	72
6	84,5	77	72,5
7	85	77	72,5
8	84,5	76,5	72,5
9	85,5	78	74
10	83	75	71
11	85	77,5	73,5
12	85	77	73

Tabla 7. Volúmenes obtenidos en la bureta de medición en una segunda calibración.

El conjunto de datos obtenidos de la nueva calibración (*Tabla 8*) del Aparato de Orsat se muestra en la siguiente tabla:

Medida	Patm (mbar)	Tatm (°C)	%CO₂	%O₂	%CO	%N₂
1	924	18	16	8	4,5	71,5
2	924	18	15,5	8,5	4,5	71,5
3	924	18	15	7	4	74
4	924	18	15	7,5	4,5	73
5	924	18	15	9	4	72
6	924	18	15,5	7,5	4,5	72,5
7	925	23	15	8	4,5	72,5
8	925	23	15,5	8	4	72,5
9	925	23	14,5	7,5	4	74
10	925	23	17	8	4	71
11	925	23	15	7,5	4	73,5
12	925	23	15	8	4	73

Tabla 8. Resultados de una segunda calibración.

Los errores correspondientes a cada pipeta de absorción son los siguientes:

- Error de medida de CO_2 : $-1,68\% \pm 0,029\%$
- Error de medida de O_2 : $-1,35\% \pm 0,077\%$
- Error de medida de CO : $13,94\% \pm 0,053\%$

Se puede observar que los errores ya son mucho menores, incluso los correspondientes al dióxido de carbono y oxígeno se deben simplemente al error de lectura en la bureta de medición, en la cual es difícil apreciar con exactitud la variación de volumen, cuando se trata de composiciones exactas como la que existe en la botella de gases de composición conocida.

El error del monóxido de carbono también ha disminuido apreciablemente, gracias a las medidas propuestas que se han adoptado. Para realizar una buena medida de monóxido de carbono se necesita comunicar los gases con el reactivo y regresar la muestra a la bureta varias veces (entre 10 y 12 repeticiones). Para las medidas de dióxido y de oxígeno será suficiente con 5-6 repeticiones.

Aproximadamente la solución absorbente de monóxido de carbono se debe cambiar cada semana (se use o no), y aun haciéndolo, con el transcurso de los días la solución precipita (obstruyendo la pipeta) y pierde propiedades, por lo que hay que cambiar y limpiar lo mejor posible.

El resto de soluciones depende del uso: si se hacen unas pocas mediciones (10) cada día, habría que cambiar todas las soluciones cada 2 semanas. Las soluciones absorbentes de dióxido de carbono y oxígeno no varían apreciablemente sus propiedades si se está un periodo prolongado de una semana por ejemplo sin usar. Como conclusión, se debería decir, que el cambio de soluciones depende del uso que se da al Aparato, y eso sólo se puede saber experimentando con este, por lo que no se puede dar de forma precisa un valor de tiempo de vida o de usos para cada solución antes de cambiarlas.

3.4 Medidas experimentales de gases de combustión

Después de obtener unos valores en la calibración, se realizaron una serie de medidas (*Tabla 9*) sobre la composición de los gases de combustión de butano (se utilizaron el sistema de almacenamiento y cuantificación de gases, o gasómetro, y el calorímetro del cual se hablará en el próximo capítulo).

<i>Medida N°/Volumen</i>	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_3 (ml)
1	89	83	78
2	91	81	77
3	90	79	75
4	81	74	71
5	95	85	81
6	91	81	77
7	95	85	81

Tabla 9. Volúmenes obtenidos en la bureta de medición tras quemar gas butano.

Como se procedió en el proceso de calibración, se explica el método de análisis en una primera medida de ejemplo y a continuación se muestran los datos de todas las medidas en una tabla.

Medida n°1 [t=19°C, p=921mbar]:

- a) Porcentajes de dióxido de carbono, oxígeno y monóxido de carbono, así como de nitrógeno, en el gas analizado:

$$\% CO_2 = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100 = 11\%$$

$$\% O_2 = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times 100 = 6\%$$

$$\% CO = \frac{V_2 - V_3}{V_0} \times 100 = 5\%$$

$$\% N_2 = 100 - (\% CO_2 + \% O_2 + \% CO) = 78\%$$

Además, se pueden calcular los moles de cada componente gracias a la ecuación de estado de los gases ideales, ya que se conocen los datos de presión y temperatura:

$$PV = nRT$$

Por tanto, para cada componente tendremos los siguientes moles:

$$n_{CO_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{92100 \text{ Pa} \cdot 11 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 292,15 \text{ K}} = 0,4171 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{92100 \text{ Pa} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 292,15 \text{ K}} = 0,2275 \text{ mol}$$

$$n_{CO} = \frac{PV}{RT} = \frac{92100 \text{ Pa} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 292,15 \text{ K}} = 0,1896 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{92100 \text{ Pa} \cdot 78 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 292,15 \text{ K}} = 2,9574 \text{ mol}$$

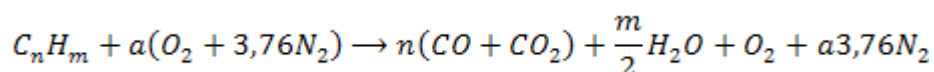
- b) ¿Combustión completa o incompleta?

La combustión sería *completa* si apareciesen únicamente dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O) y nitrógeno (N₂), y parte del reactante mayoritario (C₄H₁₀), butano en este caso. Es un proceso idealizado en el que el oxígeno y el combustible de la mezcla reaccionan completamente de forma irreversible para dar esos productos. Además sería *estequiométrica* si en el caso idealizado de combustión completa se consumieran por completo el combustible y el oxígeno.

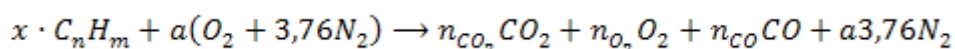
Pero en este caso la combustión es **incompleta**, ya que en los productos aparece monóxido de carbono (CO).

c) Escribir la ecuación que rige el proceso de combustión.

Como no se considera el vapor de agua que aparece al final de la combustión, ya que el aparato ORSAT no puede determinarlo, el porcentaje ya está incluido en el de nitrógeno, es decir, que además de monóxido de carbono, dióxido de carbono y oxígeno, se considera que el resto de componentes que aparecen en los productos está dentro del porcentaje de nitrógeno. No obstante la ecuación siguiente sería la que más aproxima lo que está ocurriendo en la realidad, considerando que se quema un mol de un combustible cualquiera con fórmula química C_nH_m:



Se procederá ahora a plantear el equilibrio de átomos de oxígeno y carbono en la reacción, ya que no se puede determinar con exactitud el equilibrio de los átomos de hidrógeno, porque como se comentó, el vapor de agua y otros componentes se han incluido en el porcentaje de nitrógeno. La ecuación entonces quedaría:



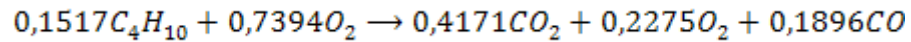
$$2a = 2n_{CO_2} + 2n_{O_2} + n_{CO} \Rightarrow a = 0,7394 \text{ mol}$$

También se podría calcular el parámetro a utilizando el número de moles de nitrógeno y planteando el equilibrio de átomos, pero este camino conllevaría aún más error, porque en el porcentaje de nitrógeno también están incluidos el vapor de agua, argón, y otros gases.

Por último, ya se puede determinar en número de moles de combustible utilizados, de nuevo con el equilibrio de átomos esta vez de carbono:

$$4x = n_{CO_2} + n_{CO} \Rightarrow x = 0,1517 \text{ mol}$$

Por tanto, despreciando el nitrógeno que no interviene en la reacción ya que no hay temperaturas muy elevadas, la ecuación definitiva ajustada sería:



- d) Determinar porcentaje de aire teórico usado en el proceso y la relación de aire-combustible real, tanto en base molar como en base seca.

Si se considera la combustión completa de un mol de hidrocarburo de composición C_nH_m en aire, la conservación de átomos indica que se necesitan $(n+m/4)$ moles de O_2 . En los productos de la combustión aparecerán n moles de CO_2 y $m/2$ moles de H_2O , junto con los $n+m/4$ moles de N_2 provenientes del aire. Entonces se da la siguiente relación:

$$\left(\frac{N_C}{N_{O_2}}\right)_{est} = \left(\frac{X_C}{X_{O_2}}\right)_{est} = \frac{1}{n + \frac{m}{4}} = 0,1538$$

La misma relación en función de la masa resulta:

$$\left(\frac{m_C}{m_{O_2}}\right)_{est} = \left(\frac{Y_C}{Y_{O_2}}\right)_{est} = \frac{W_C n + W_H m}{(n + \frac{m}{4})W_{O_2}} = \frac{12 \cdot 4 + 1 \cdot 10}{6,5 \cdot 32} = 0,2788$$

Se debería introducir aquí el concepto de dosado relativo (o simplemente dosado) de una mezcla arbitraria a la relación:

$$\phi = \frac{\frac{N_C}{N_{O_2}}}{\left(\frac{N_C}{N_{O_2}}\right)_{est}} = \frac{0,2052}{0,1538} = 1,334$$

Siendo N_C el número de moles de combustible, y N_{O_2} el número de moles de oxígeno. El denominador indica la relación estequiométrica de la reacción (est). Se pueden dar tres casos posibles:

- $\phi < 1 \Rightarrow$ Mezcla pobre (sobra O_2)
- $\phi = 1 \Rightarrow$ Mezcla estequiométrica
- $\phi > 1 \Rightarrow$ Mezcla rica (sobra combustible)

La masa molar del gas seco se calcula con la siguiente expresión:

$$M_d = 0,44(\% CO_2) + 0,32(\% O_2) + 0,28(\% CO + \% N_2) = 30 \text{ g/mol}$$

La masa molar del combustible, en este caso butano (C_4H_{10}), será:

$$M_c = 58 \text{ g/mol}$$

Los resultados más importantes (Tabla 10) se muestran abajo:

Medida	Patm (mbar)	Tatm (°C)	%CO ₂	%O ₂	%CO	%N ₂	ϕ	Md (g/mol)	Observaciones
1	921	19	11	6	5	78	1,334	30	
2	921	19	9	10	4	77	1,006	29,84	Llama azul
3	920	21	10	11	4	75	0,989	30,04	Llama azul
4	921	24	19	7	3	71	1,3	31,32	Llama naranja
5	921	24	5	10	4	81	0,861	29,2	Llama azul
6	927	27	9	10	4	77	1,006	29,84	Llama azul
7	927	27	5	10	4	81	0,861	29,2	Llama naranja

Tabla 10. Resultados experimentales del análisis de la combustión de butano.

3.5 Problemas y soluciones

Al ser llamas no premezcladas, sino de difusión, se forma hollín (partículas de carbono, hidrocarburos policíclicos y otras fracciones hidrocarbonadas) a partir de la pirolisis del combustible. Es un contaminante cancerígeno que se quiere eliminar en combustión.

Las partículas de hollín radian de manera importante. Si está ausente, las llamas de hidrocarburos son de color azul debido a la radiación de especies con estados electrónicos excitados (CO, CH, C_2). Cuando aparece el hollín, la radiación amarilla-naranja domina (chimeneas, cerillas, etc.) esta radiación es beneficiosa para aumentar la transmisión del calor en hornos, no así en el ambiente, donde la llama azul es la de mayor poder calorífico, mientras que la llama naranja es la de menor poder calorífico.

La oxidación del hollín (a través de una cadena de reacciones complicadas) se produce si existe suficiente temperatura, si la mezcla tiene suficiente oxígeno y si las partículas de hollín permanecen en este ambiente oxidante un tiempo suficiente.

Las medidas 6 y 7 se tomaron en las mismas condiciones de presión y temperatura, de lo cual se puede sacar una conclusión: en la número 6, la llama

es azul, por lo que en principio no debería existir hollín en la muestra, con un porcentaje de CO_2 del 9%. Sin embargo en la número 7, la llama es naranja, lo que significa que tendría que haber hollín, y así se demuestra ya que el porcentaje de CO_2 baja hasta el 5%, lo que efectivamente demuestra la existencia de hollín, ya que para su formación se necesitan carbonos libres que puedan reaccionar con radicales de hidrógeno. Por tanto el porcentaje de dióxido disminuye.

Las medidas 4 (llama naranja) y 5 (llama azul) también se realizaron a priori en las mismas condiciones de presión y temperatura, sin embargo los resultados de las composiciones no muestran con claridad lo que está sucediendo. Es complicado ver lo que ocurre, pero podría tener la siguiente explicación: en la medida 4 el dosado es rico, es decir, sobra combustible, por lo que falta oxígeno, y así lo demuestra el porcentaje del 7%; por tanto el porcentaje en dióxido de carbono es tan elevado, ya que el oxígeno en la combustión reacciona con los carbonos libres oxidándose estos. En este caso además el porcentaje de monóxido de carbono es menor que en la medida 5, lo que indica que todavía existen carbonos libres que puede formar hollín.

Las medidas 2 y 6 (llama azul ambas) se tomaron en diferentes condiciones de presión y temperatura, y sin embargo se ha llegado a obtener idénticos resultados en su composición y dosado.

Las medidas 5 (llama azul) y 7 (llama naranja) se tomaron en diferentes condiciones, y de nuevo se obtienen idénticos resultados en composición y dosado.

Como conclusión se puede extraer lo siguiente: es complicado, con los medios empleados, realizar las medidas siempre en idénticas condiciones, ya que pueden variar temperatura, presión, dosado, etc. Por lo que es imprescindible extremar las precauciones operativas y realizar un número de ensayos repetidos suficiente como para poder obtener un promedio estadístico.

Además se debería profundizar más en el estudio del tipo de llama, pero no es uno de los objetivos principales del proyecto, por lo que simplemente se comenta aquí como tema de estudio.

Capítulo 4

Calorímetro

4.1 Fundamento teórico

El estudio de la calorimetría depende de la comprensión de los conceptos de calor específico y capacidad calorífica [RW] .

Calor específico (c)[J/g·°C] de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia.

Capacidad calorífica (C)[J/°C] de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de una determinada cantidad de la sustancia.

Ambas se relacionan en la siguiente expresión, donde (**m**) [g] es la masa:

$$C = mc$$

Si se conoce el calor específico y la cantidad de la sustancia, entonces el cambio en la temperatura de la muestra ($\Delta T = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$) indicará la cantidad de calor (**q**) [J] que se ha absorbido o liberado en un proceso en particular.

$$q = mc\Delta T$$

A continuación se muestra una pequeña introducción teórica de cómo se llevaría a la práctica este estudio en diferentes sustancias (sólidas, líquidas y gaseosas), pero por supuesto hay muchísimos dispositivos a cada cual más complejo en función de la propiedad de la sustancia a determinar y de la necesidad de los distintos tipos de datos.

Una vez introducidos los conceptos clave para cada tipo de sustancia, se explicarán los dispositivos específicos finales usados en el proyecto para llegar a uno de los objetivos (el análisis de la capacidad calorífica del biogás).

Calorimetría a volumen constante (para muestras sólidas)

Este método se realiza con una bomba calorimétrica (*Figura 25*) a volumen constante, que se llena con oxígeno aproximadamente a 30 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción de combustión se calcula con la exactitud registrando el aumento en la temperatura del agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdidas de calor (o de masa) hacia los alrededores durante el tiempo en que se realizan las mediciones. Como consecuencia, se dice que la bomba calorimétrica y el agua en el cual se sumerge, constituyen un sistema aislado. Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, se tiene que:

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{reacción}} = 0$$

$$q_{\text{agua}} = mc\Delta T$$

$$q_{\text{bomba}} = C_{\text{bomba}}\Delta T$$

$$q_{\text{reacción}} = -(q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}})$$

El producto de la masa de la bomba por su calor específico es la capacidad calorífica de la bomba, que permanece constante para todos los experimentos efectuados en dicha bomba calorimétrica. Como en una bomba calorimétrica las reacciones ocurren en condiciones de volumen constante y no de presión constante, los cambios de calor no corresponden al cambio de entalpía. Aunque es posible corregir los cambios de calor medidos de forma que correspondan a los valores de ΔH , pero debido a que en general la corrección es muy pequeña no se analizarán los detalles del procedimiento de corrección.

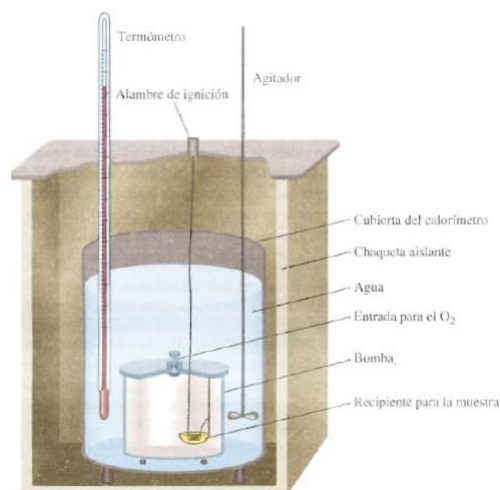


Figura 25. Calorímetro a volumen constante.

Calorimetría a presión constante (para muestras líquidas)

Un dispositivo más sencillo que el calorímetro a volumen constante, utilizado para determinar los cambios de calor en reacciones diferentes a la combustión, es el calorímetro a presión constante (*Figura 26*). Consta de dos vasos desechables de espuma de poliestireno. Mide el efecto del calor de una gran cantidad de reacciones, como neutralizaciones ácido-base y calores de disolución y dilución. Como la presión es constante, el cambio de calor para el proceso $q_{\text{reacción}}$ es igual al cambio de entalpía ΔH . Las medidas son semejantes a las efectuadas en el calorímetro a volumen constante (es necesario conocer la capacidad calorífica del calorímetro a volumen constante, así como el cambio de temperatura de la disolución).

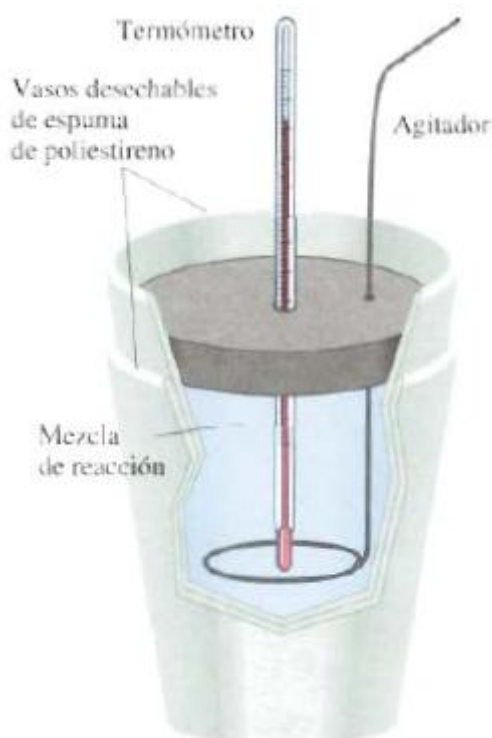


Figura 26. Calorímetro a presión constante.

Calorímetro de llama para gases (muestras gaseosas)

Sería la solución idónea (Figura 27) para conseguir el objetivo de calcular la capacidad calorífica del biogás, ya que la combustión de un flujo de gas regulado aumentaría la temperatura del agua desde T_1 a la entrada hasta T_2 a la salida. El combustible se quema completamente en una atmósfera de oxígeno a 1 atm de presión, y el calor es transferido a una masa conocida de líquido (agua en general) y se mide el incremento de temperatura. Las pérdidas de calor se minimizan, y la entalpía por mol de combustible se da en la siguiente ecuación:

$$\Delta H = -C_s \frac{\Delta T}{n}$$

C_s es la capacidad calorífica del sistema, obtenida por calibrado, y n es el número de moles de combustible consumidos durante el experimento.

Se podría decir que esto es el fundamento teórico de ese tipo de calorímetros, luego hay muchas maneras de llevarlo a cabo, y como se observará más adelante, con la alternativa al calorímetro de Junkers se puede conseguir de una forma sencilla, y es la que se implementará en el proyecto.

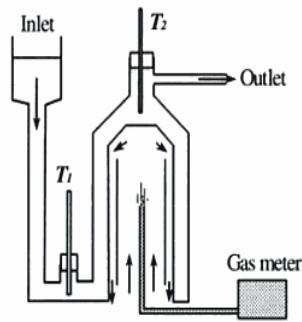


Figure 4 Schematic of a flame calorimeter for gases. The combustion of the regulated gas flow raises the temperature of the water from T_1 at the inlet to T_2 at the outlet

Figura 27. Calorímetro de llama para gases.

Aparato de Regnault para la determinación del calor específico en gases

Regnault sólo investigó el calor específico bajo esta única condición de presión constante (Figura 28). El gas, purificado y secado, se almacena en un depósito desde el cual fluye a través de una válvula reguladora del paso de gas, la cual se acciona a mano, a fin de que el exceso de presión sobre la atmosférica sea constante. Un manómetro para medir presión del agua, conectado al canal de gas por un tubo muy estrecho indica este exceso. Entonces se transmite a un tubo de metal en forma de espiral, de 10 m de largo y 8 mm de diámetro, enroscado en un baño de aceite donde su temperatura aumenta. Luego pasa por un tubo corto el cual consiste en una serie de cajas de latón divididas en espiral en el interior, para alargar el camino seguido por el gas, y al final emerge al exterior.

Se permite al gas fluir durante 10 minutos y la cantidad que fluye durante este tiempo es calculada gracias a las observaciones en la caída de presión en el depósito entre el inicio y el final del experimento. Almacenando el gas en otro experimento adicional en un globo, y pesándolo, se encuentra que el peso corresponde con la diferencia observada de la presión en el depósito. La espiral en el baño de aceite es tan larga que la temperatura del gas que se escapa al final es la del aceite, y el experimento adicional muestra tal hecho, excepto cuando la velocidad del gas es muy pequeña, no pierde calor entre el baño de aceite y el calorímetro, y entra al calorímetro a la temperatura del aceite, y lo abandona a la temperatura del calorímetro. La presión a la entrada y la salida no difiere en más de 1 mm de agua. Por tanto la presión es prácticamente constante. Se observa entonces que un peso conocido de gas a presión constante se enfría en el calorímetro por una cantidad media observada. Esto es prácticamente el método de las mezclas. Conociendo la capacidad calorífica del calorímetro se puede entonces determinar el calor específico del gas.

Pero aún así se tienen que hacer algunas correcciones. Por un lado, las ganancias de calor del calorímetro por conducción y radiación desde los puntos calientes del aparato. Se asume la misma cantidad por minuto durante todo el experimento. Por otro lado, a medida que el calorímetro aumenta su temperatura, pierde calor por radiación y convección al aire exterior, y la cantidad perdida es proporcional al exceso de su temperatura. Observando el cambio de temperatura 10 minutos antes de que el gas fluya, y 10 minutos después de que lo haya hecho, la cantidad de calor por radiación y conducción desde las partes calientes del aparato y la cantidad perdida hacia los alrededores se calcula, y el resultado es correcto.

Pero despreciando correcciones, entonces tenemos que:

$$W_s \left(T - \frac{t_1 + t_2}{2} \right) = p(t_1 - t_2)$$

Donde W es el peso del gas, t_1 y t_2 las temperaturas de entrada y salida del calorímetro, T la temperatura del baño de aceite, p es el equivalente de agua del calorímetro y su contenido, y s el calor específico del gas que queremos calcular.

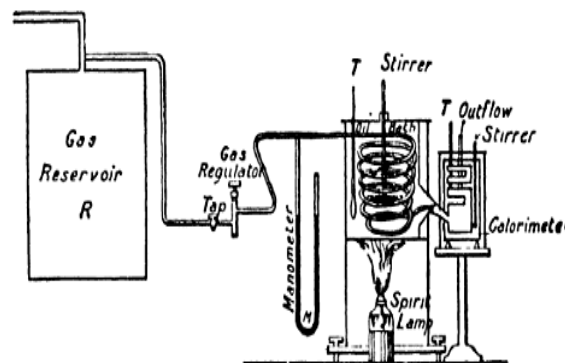


FIG. 55.—Regnault's Apparatus for the Determination of Specific Heat of Gases at Constant Pressure.

Figura 28. Aparato de Regnault.

Calorímetro de vapor de Joly:

C (Figura 29) se trata de un vaso de metal ligero, de doble capa y cubierto por tela situado debajo de una balanza que no se representa. Un cable lo sujeta desde un brazo de la balanza, y pasa a través de un agujero muy pequeño en la parte superior donde el calorímetro se sostiene de un cable ligero. Hay un tubo ancho S que se conecta en la parte superior a través del cual el vapor puede ser introducido. Durante el contrapesado el tubo de vapor no está conectado al

calorímetro y el agujero de entrada S se tapa. Hay un gran agujero de salida en el fondo del aparato que también se cierra en esta fase por una tapa c. Antes de todo se inserta un termómetro en el calorímetro y se deja hasta que todo llegue a una temperatura estacionaria t_1 . Mientras tanto el vapor se genera en la caldera, y durante el experimento debe salir libremente. Pasa a través del doble tubo antes de la conexión al calorímetro para expulsar todo el aire. Entonces el termómetro ha leído y se retira, y el agujero para su inserción se tapa. La salida del fondo está libre, la entrada de vapor también lo está y el tubo de vapor conectado. Durante 30 o 40 segundos el vapor entra en el calorímetro libremente hacia abajo, expulsando el aire y condensando en las superficies. Entonces el agujero de salida está casi cerrado, y entre 1 y 4 minutos todo el interior del calorímetro aumenta hasta la temperatura del vapor, cuando no hay más que condensar. Mientras el vapor todavía está pasando lentamente a través del calorímetro, la balanza está de nuevo contrapesando, y la ganancia en peso nos da el peso del vapor condensado por la plataforma, el captador de agua y la sustancia en aumento desde temperaturas t_1 a t_2 del vapor. Un experimento previo da el peso condensado por la plataforma y el captador, y el exceso por encima de esto es debido a la sustancia sola. Por tanto:

$$Ws(t_2 - t_1) = \omega\lambda$$

W es el peso de la sustancia, s el calor específico, w el vapor condensado por él en aumento de t_1 a t_2 , λ el calor latente de vaporización. Las ganancias o pérdidas de calor por radiación durante el aumento de la temperatura se eliminan casi completamente por la irrupción repentina y condensación de vapor en todas las superficies, las cuales alcanzan rápidamente la temperaturas t_2 . Sin embargo hay una ligera radiación continua desde la parte suspendida, y una condensación continua correspondiente y la ganancia de peso que debe ser determinada y permitida. Para estimar ω , hay que hacer una corrección por la diferencia en la flotabilidad del aire a t_1 y el vapor a t_2 .

Para mantener el cable libre de los lados del agujero a través del cual entra al calorímetro, y para mantener todavía ese agujero suficientemente pequeño para prevenir fugas de vapor, se adopta la siguiente construcción. La parte superior del aparato es cónica, y es plana para poder hacer un agujero circular. En esto se basa un disco de cobre que pesa 22 mg, y un cable de platino perforado, el que puede ser aproximadamente de 0,1 mm de diámetro, y pasa a través del agujero central hacia abajo en el disco, y mientras el cable va de lado a lado presiona el disco sobre él hasta que los cambios han disminuido a menos que el diámetro del agujero, cuando el disco se deja y el cable cuelga al fin centrado. Su peso es suficiente para evitar la subida del vapor. Una espiral de platino en un circuito eléctrico rodea al alambre, y se hace esto durante el experimento para poder brillar visiblemente. El calor que le

proporciona al alambre suspendido es suficiente para prevenir la condensación de vapor en el alambre.

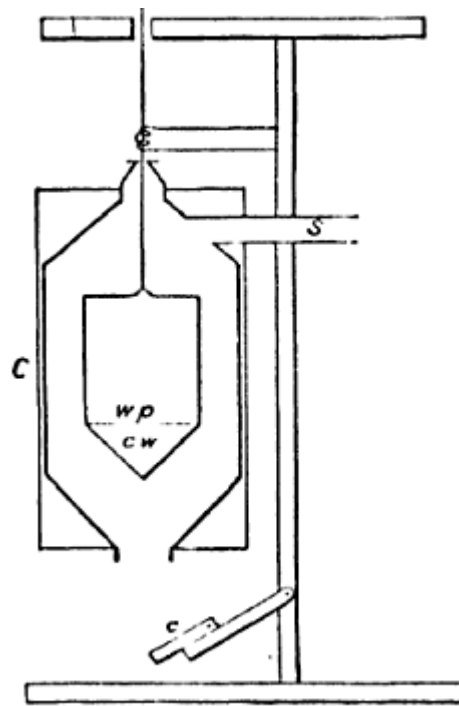


Fig. 57.—Joly's Steam Calorimeter.

Figura 29. Calorímetro de vapor de Joly.

Calorímetro de vapor diferencial de Joly:

Una plataforma y un captador de agua dependen de cada brazo de la balanza en una cámara común de vapor (*Figura 30*). Las dos plataformas están hechas para tener una misma capacidad térmica, a fin de que si la sustancia a estudiar se sitúa en una de ellas el exceso de condensación se deba completamente a ésta sustancia. Se eliminan las correcciones para las plataformas, el captador y la baja radiación. Este es el único aparato que todavía se ha utilizado para medir la capacidad calorífica de los gases a volumen constante muy directamente. Para éste propósito Joly usó dos globos de cobre cada uno de entre 6 y 7 cm de diámetro y 160 cm^3 de capacidad. En los experimentos con aire uno fue llenado con aire el cual, a la temperatura más baja, estaba a una presión normal, mientras que el otro fue llenado con aire a presión mucho más alta. En algunos casos la media de la presión más alta es de 26 atm. El exceso de condensación en un lado es debido al exceso de peso de aire en ese lado, el volumen del cual es constante, excepto por la expansión del cobre con aumento de temperatura, y su extensión con incremento de la presión

interna. Esto se podría permitir y determinar, y el calor necesario para aumentar un peso conocido de aire a volumen constante desde unos 15°C hasta la temperatura del vapor se determina también.

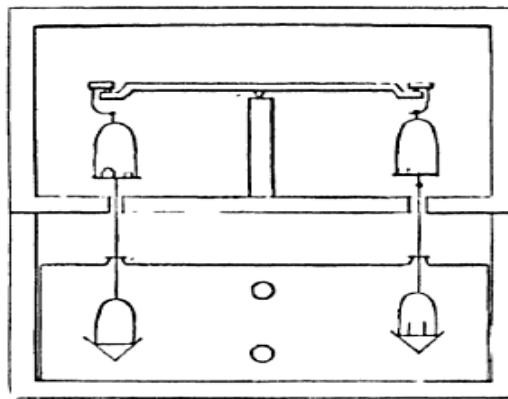


FIG. 58.—Joly's Differential Steam Calorimeter.

Figura 30. Calorímetro de vapor diferencial de Joly.

Alternativa al calorímetro de Junkers [MGC+06]

Junkers mide el poder calorífico de un gas incógnita en condiciones de presión constante; y el concepto es muy sencillo, ya que se trata de un intercambiador de calor en el cual se quema el gas y un flujo de agua en contracorriente refrigera el circuito (absorbe el calor); además se miden temperaturas y caudales en distintos puntos. Es difícil de conseguir y de fabricar, además es muy caro llegar al objetivo que se quiere. Por tanto se propone una alternativa sencilla de implementar y barata, pero por contra la precisión alcanzada no es demasiada.

El método consiste en quemar en condiciones idénticas de presión y temperatura un volumen conocido de biogás (del cual no conocemos su poder calorífico) y un mismo volumen de un gas cuyo poder calorífico se conoce. Estos volúmenes se quemaran uno detrás de otro para calentar una cantidad de 250 ml o 500 ml de agua, y con los datos obtenidos de las dos variaciones de temperatura respectivas, las masas de ambos gases, y el poder calorífico del gas conocido, se determinará el poder calorífico del biogás (esto es posible, ya que al ser condiciones muy similares las que existen en ambas combustiones, como presión, temperaturas, posición relativa de cada equipo, entonces los rendimientos serán aproximadamente iguales). Se muestran los elementos necesarios y la disposición relativa de cada uno de ellos (*Figura 31*). Conviene hacer notar aquí que (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) no corresponde al gasómetro que se utilizó en la realidad, éste es el gasómetro de

campana flotante, y simplemente sirve de aclaración de cómo hay que colocar el matraz aforado y el mechero Bunsen. Como se puede observar, el ensayo comienza con un volumen de gas de 6 litros (y presión de columna de agua de 17,4 cm) y finaliza con un volumen de 1 litro (presión de columna de agua de 6,5 cm). Por encima de la columna de presión manométrica actúa la presión atmosférica sobre la superficie libre del agua. Este método es operativamente sencillo y los resultados finales en este método de presión variable en el quemado de gas no diferirán mucho de los resultados con respecto a presión constante.

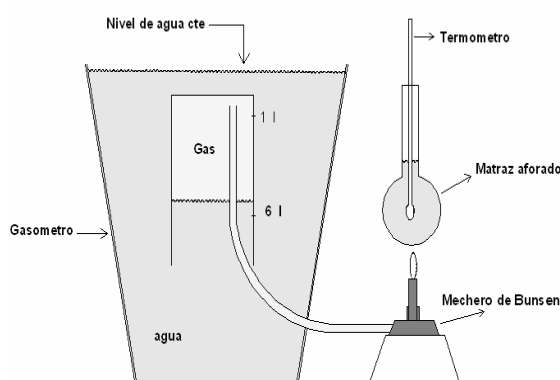


Figura 31. Alternativa al calorímetro de Junkers con gasómetro de campana flotante.[MGC+06]

Los cálculos serán sencillos, tal y como se muestra a continuación se procedería una vez realizados sendos experimentos y obtenidos los datos correspondientes necesarios:

- ❖ *Gas de capacidad calorífica conocida:* el calor que genera este gas al quemarse estará dado por la expresión siguiente:

$$Q_c = \frac{PCI_c M_c}{\rho_c}$$

Por otra parte, el calor recibido por el agua será:

$$Q_{ac} = mc\Delta T$$

Por tanto, el rendimiento de esta combustión será el calor que recibe el agua entre el que desprende el gas al quemarse, ya que el resto son pérdidas al ambiente, al matraz, etc.

$$\eta = \frac{Q_{ac}}{Q_c}$$

- ❖ *Biogás:* para este procederemos de forma inversa:

$$Q_{ab} = mc\Delta T$$

El calor entregado por el biogás entonces despejando sería:

$$Q_b = \frac{Q_{ab}}{\eta}$$

Por último, de la ecuación primera despejaríamos nuestra incógnita:

$$Q_b = \frac{PCI_b M_b}{\rho_b} \Rightarrow PCI_b = \frac{Q_b \rho_b}{M_b}$$

En principio el valor del poder calorífico del biogás entregado por este método es aceptable pero ligeramente alto. Con las pruebas que se realizarán en el laboratorio se comprobará la veracidad del método.

4.2 Tipos de llama en Mechero Bunsen

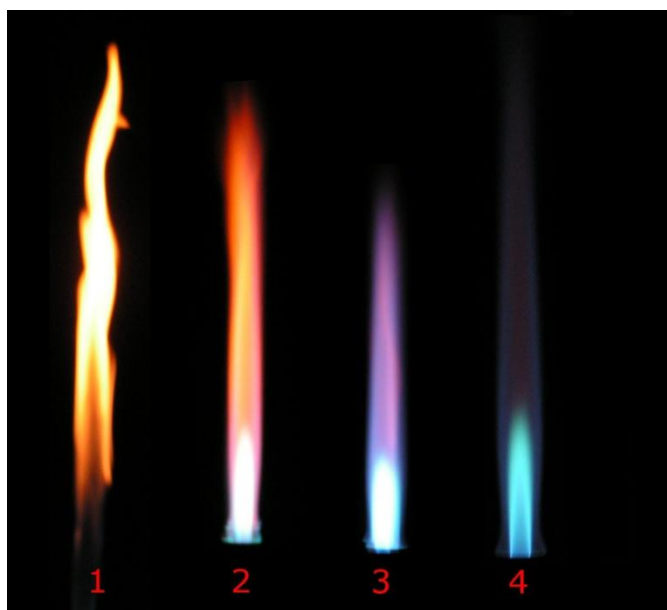


Figura 32. Tipos de llama en Mechero Bunsen.

En este apartado simplemente habría que dejar claro que la llama 1 (“llama naranja”), se trata de una llama con poco poder calorífico, ya que emite partículas de hollín, y la llama 4 (“llama azul”) es la de alto poder calorífico, es decir la que va a calentar más cualquier sustancia que se interponga en su flujo, y dará el mayor rendimiento de combustión posible.

4.3 Rendimiento de combustión

Se necesita obtener los siguientes datos, para poder calcular el rendimiento de la combustión del gas butano, procediendo como sigue:

- Desnivel: H
- Altura del mechero Bunsen respecto del matraz: h
- Volumen desalojado de agua: V_{agua}
- Volumen de gas almacenado: V_{gas}
- Masa de gas calculada: m_{gas}
- Volumen de agua destilada: V_{dest}
- Masa de agua destilada: m_{agua}
- Temperatura ambiente: T_{amb}
- Temperatura inicial del agua: T_i
- Temperatura final del agua: T_f
- Tiempo de combustión: t
- Poder calorífico inferior: PCI_{but}
- Rendimiento: η

MEDIDA 1 (llama naranja, de bajo poder calorífico, alejado el mechero a unos 5 cm de la base del matraz):

$$V_{agua} = 5,250 \text{ l} \rightarrow V_{gas} = \frac{V_{agua}}{2} = 2,625 \text{ l} = 2,625 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \rightarrow m_{gas} = V_{gas} \cdot \rho_{but} \\ = 6,615 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

$$H = 28 \text{ cm}$$

$$h = 5 \text{ cm}$$

$$V_{dest} = 0,250 \text{ l}$$

$$T_{amb} = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_i = 18 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_f = 47 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$t = 250 \text{ s}$$

$$\eta = \frac{m_{agua} \cdot c_p \cdot (T_f - T_i)}{PCI_{but} \cdot m_{gas}} = \frac{0,25 \text{ kg} \cdot 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (47 \text{ }^{\circ}\text{C} - 18 \text{ }^{\circ}\text{C})}{PCI_{but} \cdot m_{gas}} = 0,10 \rightarrow 10\%$$

En una primera serie de medidas (*Tabla 11*), sin el calorímetro calibrado, se obtuvieron los resultados siguientes:

Medida	mgas (g)	magua (kg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Rendimiento (%)	h (cm)	Observaciones
1	6,615	0,25	18	47	10	5	Llama naranja
2	5,166	0,25	21	56	15,5	5	Llama naranja
3	5,582	0,25	22	52	12,3	5	Llama naranja
4	6,678	0,25	49	90	14	5	Llama naranja
5	6,489	0,25	22	66	15,5	5	Llama naranja
6	6,3	0,5	22,5	42	14,2	5	Llama naranja
7	5,922	0,5	40	55	12,9	5	Llama naranja
8	5,418	0,5	52	66	11,8	5	Llama naranja
9	2,709	0,5	21	26	8,4	5	Llama naranja
10	2,709	0,5	24	37	21,9	5	Llama naranja
11	4,41	0,25	19	39	10,37	5	Llama naranja
12	4,41	0,25	39	56	8,81	5	Llama naranja
13	4,41	0,25	54	68	7,26	5	Llama naranja
14	3,68	0,5	20	35	18,64	2	Llama naranja
15	4,047	0,5	30	51	23,27	2	Llama azul
16	5,582	0,5	43	79	29,48	2	Llama azul
17	4,851	0,5	21	44	21,67	2	Llama azul
18	4,851	0,5	40	68	26,38	2	Llama azul
19	4,851	0,5	64	93	27,32	2	Llama azul
20	5,04	0,5	23	51	25,69	2	Llama azul
21	4,662	0,5	44	72	27,46	2	Llama azul
22	4,725	0,5	61	95	32,9	2	Llama azul

Tabla 11. Medidas iniciales con el calorímetro sin calibrar.

4.4 Calibración del calorímetro en función de la altura del Mechero Bunsen

Tras comprobar que los valores de rendimiento eran demasiado bajos, se optó por calibrar el dispositivo (*Tabla 12*) midiendo el rendimiento en función de la distancia del mechero de Bunsen con respecto al matraz, para así determinar a qué altura se obtiene el mayor rendimiento y consecuentemente energía calorífica.

Medida	mgas (g)	magua (kg)	Ti (°C)	Tf (°C)	Rendimiento (%)	h (cm)	Observaciones
23	4,851	0,5	26	42	14,14	6	Llama azul
24	4,662	0,5	40	64	23,53	6	Llama azul
25	5,04	0,5	60	88	25,4	6	Llama azul
26	5,04	0,5	27	52	22,7	5	Llama azul
27	5,04	0,5	51	82	28,1	5	Llama azul
28	5,04	0,5	77	100	20,9	5	Llama azul
29	4,914	0,5	27	62	32,6	4	Llama azul
30	5,04	0,5	60	93	29,9	4	Llama azul
31	4,662	0,5	27	63	35,3	4	Llama azul
32	4,914	0,5	27	65	35,3	3	Llama azul
33	4,914	0,5	64	98	31,6	3	Llama azul
34	4,914	0,5	27	69	39,1	2	Llama azul
35	4,914	0,5	63	99	33,5	2	Llama azul
36	5,04	0,5	27	48	19	1	Llama azul
37	5,04	0,5	46	73	24,5	1	Llama azul
38	5,166	0,5	71	99	24,8	1	Llama azul

Tabla 12. Calibración final del calorímetro en función de la distancia del Mechero Bunsen.

Los datos obtenidos se pueden representar gráficamente (*Figura 33*) para observar la tendencia. Todas las medidas fueron realizadas con la llamada “llama azul”.

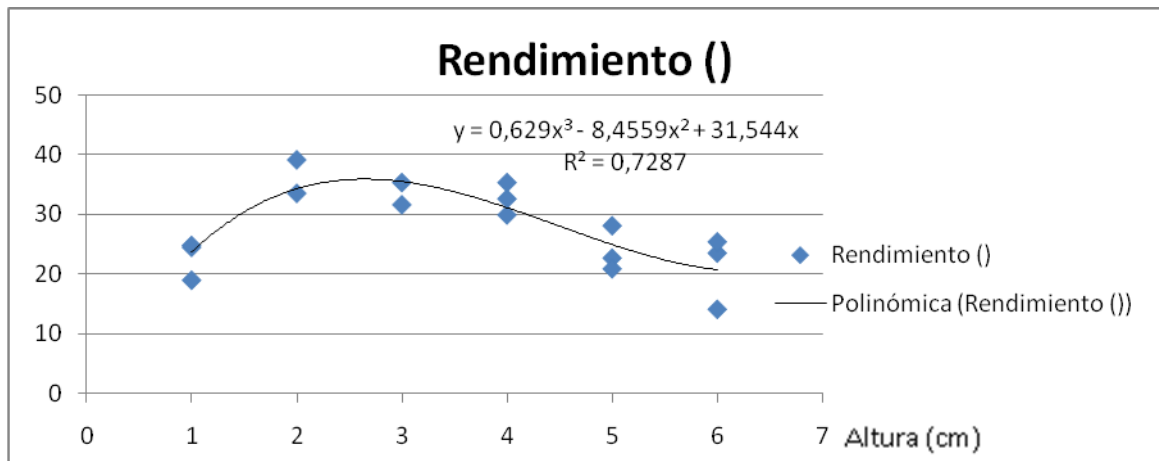


Figura 33. Gráfico de la tendencia del rendimiento de combustión en función de la distancia del Mechero Bunsen.

4.5 Problemas y soluciones

Se puede observar que el mayor rendimiento alcanzado de todas las medidas realizadas corresponde a la medida 9 (llama azul, con el mechero Bunsen a unos 2 cm del matraz, y con papel aluminio cubriendo al matraz y cubrevientos para no alterar la llama).

Pero en esta serie de medidas no se puede apreciar claramente cómo varía el rendimiento y en función de qué variable, por lo que a partir de aquí se pueden buscar las condiciones para alcanzar el máximo rendimiento de combustión del biogás, en función de una variable que es la distancia del mechero Bunsen con respecto a la base del matraz (h), lo que se detallará a continuación. Se realizaron todas las mediciones con llama azul (de alto poder calorífico), para determinar el mejor rendimiento de combustión.

Este estudio surge a partir de la necesidad de determinar la altura o distancia que proporciona mejor rendimiento de combustión a la que hay que situar el mechero Bunsen con respecto al matraz para poder realizar ambas medidas, cálculo del calor entregado al matraz de agua por el butano y biogás y posterior determinación del poder calorífico del biogás, en las mejores condiciones posibles.

Coincidiendo con [MGC+06] la altura que proporciona el mayor rendimiento es la de $h = 2$ cm, además de obtener un rendimiento también muy parecido al que se muestra en la bibliografía ($\eta = 42,805\%$).

Como era de esperar, a la altura de $h = 1$ cm el rendimiento disminuye bruscamente, ya que se está muy cerca del matraz y no se le da tiempo a que se forme la zona más caliente de la llama (llama azul, *Figura 32*), que corresponde a la zona que se sitúa justo debajo del gas sin quemar.

- Es imposible mantener siempre idénticas condiciones en la combustión.
- Se utiliza un cubrevientos para proteger a la llama de fluctuaciones.
- Hay una serie de pérdidas de calor al ambiente, al matraz, etc.
- Es aconsejable por tanto realizar las medidas a la altura en la que se obtiene el punto máximo de rendimiento.

Capítulo 5

Conclusiones

Como conclusión principal se puede extraer un “Manual de Uso del Aparato de Orsat modificado”. Es decir, todo lo estudiado en este proyecto, sirve de experiencia previa al usuario que utilice este Aparato con el fin de analizar los gases (o mejor dicho biogás) producidos en un digestor anaerobio, para su valorización como energía.

Esto permitirá conocer al usuario cómo se ha de proceder en el manejo del aparato, y los posibles problemas que se pueda encontrar así como las soluciones que se deberían aplicar.

Se han estudiado las 3 partes de las que consta el proyecto, como el gasómetro, Aparato de Orsat, y calorímetro, con su respectiva calibración cada uno, lo que permite avanzar más rápidamente en posteriores estudios.

Bibliografía

Libros

- [RW] Chang, R., and College, W.: “Química”. (McGraw-Hill, 7. Edición).
- [Ast] Astigarraga, J.: “Hornos Industriales de Resistencias. Teoría, cálculo y aplicaciones”. (McGraw-Hill).
- [Poy] Poynting, J.H.: “A Text Book of Physics”.
- [SMP03] Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F.: “Chemistry for Environmental Engineering and Science” (McGraw-Hill, 2003, 5. Edición)

Revistas

- [Hai] Haines, P.J.: “Principles of Thermal Analysis and Calorimetry”, Royal Society of Chemistry Paperbacks.
- [MBM+07] Menna, M., Branda, J., Murcia, G., Garín, E., Belliski, G., Moschione, E.: “Metodología de bajo costo para la cuantificación de biogás en biodigestores de laboratorio”. Revista científica Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente Volumen (11), pp. 08.107-08.113, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Argentina, 2007. ISSN 0329-5184.
- [Hue] Huertas, J.I.: “Curso de capacitación en combustión. Laboratorio nº8. Medición de gases con ORSAT”. Centro de Investigación en Ingeniería Automotriz (CIMA), Instituto tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Toluca, México.
- [BCB+00] Buenrostro, O., Cram, S., Bernache, G., Bocco, G.: “La digestión anaerobia como alternativa de tratamiento a los residuos sólidos orgánicos generados en los mercados municipales”. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Volumen 16 (1), pp. 19-26 (2000).
- [CCA03] Castillo E.F., Cristancho, D.E., Arellano, V.: “Estudio de las condiciones de operación para la digestión anaerobia de residuos sólidos urbanos”. Revista Colombiana de Biotecnología, Volumen 5 (2), pp. 11-22 (2003).
- [Fon] Fontana, F.: “Fermentación anaeróbica de desechos orgánicos en el altiplano”. PHI/UNESCO.
- [Mar] Martí-Herrero, J.: “Biodigestores familiares: Guía de diseño y manual de instalación”. GTZ-Energía. Bolivia. 2008.
- [SFE+01] Soria-Fregoso, M.J., Ferrera-Cerrato, R., Etchevers-Barra, J., Alcántar-González, G., Trinidad-Santos, J., Borges-Gómez, K., Pereyda-Pérez, G.: “Producción de biofertilizantes mediante biodigestion de excreta líquida de cerdo”. Revista Terra, Volumen 19 (4), pp. 353- 362 (2001).

- [VGG+06] Vereda Alonso, C., Gómez Lahoz, C., García Herruzo, F, Rodríguez Maroto, J.M.: “Producción de biogás a partir de residuos vegetales”. Revista Ingeniería Química, pp. 124-8 (2006).
- [Azn] Aznar, A.: “Tratamientos secundarios de una EDARU”, basado en la Estación depuradora de Linares, desarrollada por el Dr. D. Antonio Aznar, profesor de Ingeniería Química del Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, en colaboración con Aguas Jaén, empresa explotadora de dicha EDARU.

Congresos o reuniones

- [MGC+06] Martina, P., García Solá, E., Corace, J., Aeberhard, R., Ventín, A.: “Biogas e isobutano: análisis comparativo de una propiedad termodinámica”. Comunicaciones Científicas y Tecnológicas, Universidad Nacional del Nordeste, Grupo de Investigación de Energías Renovables (GIDER), Departamento de Termodinámica, Facultad de Ingeniería (UNNE), Resistencia, Chaco, Argentina, 2006.
- [MCA+06] Martina P., Corace J., Aeberhard A., Aeberhard R.: “Construcción de un biodigestor pequeño para su uso en investigación y docencia. Primeros ensayos”. Universidad Nacional del Nordeste, Grupo de Investigación de Energías Renovables (GIDER), Departamento de Termodinámica, Facultad de Ingeniería (UNNE), Resistencia, Chaco, Argentina, 2006.
- [YMC] Yank, L., Martina P., Corace J.: “Determinación de CO₂ en diferentes muestras de gas mediante el uso del aparato de ORSAT”. Grupo de Investigación de Energías Renovables (GIDER), Departamento de Termodinámica, Facultad de Ingeniería (UNNE), Resistencia, Chaco, Argentina.
- [MGC+07] Martina, P., García Solá, E., Corace, J., Bucki Wasserman, B., Aeberhard, R.: “Análisis cualitativo y cuantitativo de la producción de biogás en un reactor tipo batch cargado con aserrín de algarrobo chaqueño”. Revista científica Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente Volumen (11), pp. 06.35-06.39, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Argentina, 2007. ISSN 0329-5184.

Norma

- [CVNI] Comisión Venezolana de Normas Industriales, Ministerio de Fomento Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12, Caracas, COVENIN 1832-39, CATEGORIA C, CDU: 628.512: 541.24, ISBN 980-06-0471-5.
- [EPA] EPA Method 3, Gas Analysis for Determination of Dry Molecular Weight, CFR40, Part 60, Appendix A

Páginas o documentos electrónicos en la red

[red] <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/370/37016103.pdf>

[rev]
<http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/biotecnologia/article/viewArticle/571/1090>

[une] <http://www.unesco.org.uy/phi/libros/fontana.pdf>

[upc] http://www.upc.edu/grecdh/pdf/2008_JMH_Guia_biodigestores.pdf

[aqu] <http://www.aqualimpia.com/PDF/Biogas%20estiercol%20de%20cerdo.pdf>

[aut] <http://www.autoprofesional.com/html/files/pdf/ambiq/433/11ARTICULOMAR.PDF>

[ing] <http://ing.unne.edu.ar/pub/biogas1.doc>

[wik] http://es.wikibooks.org/wiki/Aparato_de_Orsat

[afo] <http://www.afora.com>

<http://www.theiet.org>, Accedido en Abril 2006